

JUL 31 1929

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

52. Band, 2. Heft

(Ausgegeben im Juni 1929)



Leipzig 1929

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.,
Wien und Leipzig

INHALT

	Seite
Dworzak R. und Herrmann K., Über cyclische Acetale. (II. Mitteilung.) . .	83
Deußen E., Über die Zusammensetzung des Eisenfluorids	107
Späth E. und Polgar N., Über die quartären Basen von Berberis vulgaris .	117
Späth E. und Papaioanou G., Über Phenolbasen der Angosturarinde. Synthese des Galipolins	129
Dworzak R. und Pierri J., Studien über α -Brom- und Oxyaldehyde. (IV. Mit- teilung.)	141
Leithe W., Über Rotation, Refraktion und Volumen organischer Basen in Lösung	151

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Dadiou A. und Kohlrausch K. W. F.,** Studien zum Ramaneffekt. I. Das Raman-
spektrum organischer Substanzen (Fettsäuren und ihre Ester).
- Jantsch G. und Meckenstock K.,** Über Chrom(III)-*p*-toluolsulfonate. (Mit 4 Text-
figuren.)
- Sigmund F.,** Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde.
Studien über den Hexahydro-phenylacetaldehyd, Hexahydro- β -phenylpro-
pionaldehyd und *n*-Dodecylaldehyd.
- Lieben F. und Molnar E.,** Über den oxydativen Abbau einiger physiologisch wich-
tiger Stoffe nach dem Verfahren von Hehner.
- Musil A.,** Thermodynamischer Zusammenhang zwischen Laugen- u. Sodaverseifung
der Ester.
- Walden P. (Rostock),** Über das Landolt-Oudemanssche Gesetz in nichtwässrigen
Lösungen.
- Moser L.,** Einiges über die Erweiterung der Methodik der Gewichtsanalyse.
- Kohn M. und Aron A.,** Entbromung gebromter Kresole mit Zinkstaub und Eisessig.

Über cyclische Acetale

(II. Mitteilung)

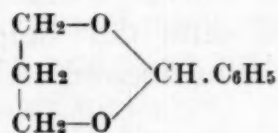
Von

Rudolf Dworzak und Karl Herrmann

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1929)

In der Einleitung zur vorangegangenen Mitteilung¹ wurde auf die bekannte Tatsache verwiesen, daß Benzaldehyd wohl mit Trimethylenglykol schon in der Kälte ein cyclisches Acetal der Formel



liefert², daß es jedoch lange Zeit nicht gelang, den sicheren Nachweis für die Bildung cyclischer Benzale mit 1,2-Glykolen zu erbringen³ und erst Hibbert und Timm⁴ durch zehnstündiges Kochen des Aldehyd-Glykolgemisches, dem einige Tropfen 40% iger Schwefelsäure als Katalysator zugesetzt waren, das Benzal des Äthylenglykols in guter Ausbeute erhielten. Franke und Gigerl⁵ zeigten an einer größeren Reihe von β -Glykolen, daß dieselben durchwegs schon in der Kälte mit Benzaldehyd sich zu Benzalen vereinigen ließen, wodurch die auch noch durch andere Beobachtungen⁶ bestätigte Bevorzugung des Sechsrings gegenüber dem Fünfring bei der Benzalbildung als von allgemeinerer Bedeutung erkannt wurde.

Es ergibt sich andererseits aus vielen Untersuchungen unzweifelhaft die Erkenntnis, daß Aceton bei der Bildung cyclischer Acetale gerade umgekehrt die Fünfringbildung gegenüber der des Sechsrings wesentlich bevorzugt⁷.

Dieser deutliche Unterschied erscheint auffallend, wenn man bedenkt, daß die zu bildenden Acetale sich bezüglich der an der Ringbildung beteiligten Atome keineswegs unterscheiden, sondern nur durch die an den beiden restlichen Valenzen des ehemaligen Carbonylkohlenstoffatoms haftenden Substituenten.

¹ Monatsh. Chem. 51, S. 59, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 137, S. 1011.

² Ber. D. ch. G. 27, S. 1537.

³ Compt. rend. 128, S. 317; Zentralblatt 1912 II, S. 1953.

⁴ H. Hibbert und J. A. Timm, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, S. 1283 ff.

⁵ Monatsh. Chem. 49, S. 8, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 137, S. 8.

⁶ „Konkurrenzmethode“ von H. S. Hill und H. Hibbert, Amer. Chem. Soc. 45, S. 3117.

⁷ Ber. D. ch. G. 53, S. 1611; 55, S. 3758; Rec. trav. chim. 40, S. 560; Ber. D. ch. G. 58, S. 302; Z. physiol. Chem. 137, S. 27, 47.

Das erwähnte gegensätzliche Verhalten von Benzaldehyd und Aceton bei der Bildung cyclischer Acetale veranlaßte uns zu weiteren Untersuchungen mit dem Bestreben, Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, nach denen je nach der Art der zuvor genannten Substituenten die Acetalbildung unter Entstehung von fünf- oder sechsgliedrigen Ringen bevorzugt wird. Hiezu erwies es sich notwendig, außer dem aus der Literatur bekannten Material noch einige Erfahrungen an einer Anzahl weiterer Aldehyde und Ketone zu sammeln.

In der ersten Mitteilung wurde über eine Reihe von Versuchen berichtet, wobei aliphatische Aldehyde (Form-, Acet-, Isobutyraldehyd und Önanthol) mit verschiedenen α - und β -Glykolen sowohl in der Wärme wie in der Kälte in Reaktion gebracht wurden. Nach dem einen wie nach dem anderen Verfahren wurde eine Reihe von Acetalen aller angewandten 1,2- und 1,3-Glykole erhalten und durch Vergleich der Ausbeuten ließ sich nicht feststellen, daß eine der beiden Arten von Glykolen zur Acetalbildung mit aliphatischen Aldehyden mehr neigt.

Die vorliegende Arbeit soll über Versuche berichten, die wir mit Methyläthyl- und Dipropyl-Keton einerseits und mit Tölyl- und Anisaldehyd andererseits ausführten; gleichzeitig wiederholten wir die aus der Literatur bereits bekannten entsprechenden Versuche mit Aceton und Benzaldehyd, um uns durch Einhaltung gleicher Arbeitsbedingungen der Vergleichbarkeit der Ausbeuteziffern zu vergewissern. Da sich aus den früheren Versuchen keine grundlegenden Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen α -Glykole einerseits und der verschiedenen β -Glykole andererseits ergeben hatten, wurden unsere Versuche vorläufig nur mit Äthylenglykol als Vertreter der α -Glykole und mit Trimethylenglykol als Vertreter der β -Glykole angestellt. Außerdem wurde noch die gleiche Reihe von Versuchen mit Glyzerin durchgeführt; ihre Ergebnisse sind am Ende dieses Teiles zusammengefaßt.

Zunächst erscheint es uns wichtig, einige Bemerkungen über die bei der Darstellung der Acetale angewandten Methoden einzuschalten.

Wir arbeiteten vorerst genau nach der von Emil Fischer⁸ angegebenen verbesserten Methode, bei der Chlorwasserstoffgas, in der Konzentration von 1% in dem in großem Überschuß angewandten Keton gelöst, als Katalysator dient. Die Versuche mit Aceton gaben gute Übereinstimmung in der Ausbeute mit den diesbezüglichen Literaturangaben⁹. Während sich die Vorschrift auch bei den Versuchen mit Methyläthylketon ohne Hindernis anwenden ließ, stießen wir beim Dipropylketon auf unerwartete Schwierigkeiten.

⁸ Ber. D. ch. G. 53, S. 1611.

⁹ Boeseken, Rec. trav. chim. 40, S. 560.

Es war nämlich nicht möglich, das im Keton gelöste Chlorwasserstoffgas auf die gewohnte Art mit Bleikarbonat zu neutralisieren. Wir versuchten daher, die Neutralisation mit festem Kaliumkarbonat zu erzielen, aber ebenfalls vergeblich. Durch Einleiten von Ammoniakgas ließ sich wohl ein Punkt erreichen, an dem eine Probe der Flüssigkeit, auf feuchtes Lackmuspapier gebracht, gegen dieses neutral reagierte, doch waren dann scheinbar nur äquivalente Mengen der beiden Gase im Keton gelöst, ohne sich zu Ammonchlorid zu vereinigen, denn die Flüssigkeit blieb vollkommen klar, während beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Chlorwasserstoff-Aceton- oder Chlorwasserstoff-Methyläthylketonlösung sofort Ammonchlorid als Niederschlag ausfällt. Das trat beim Dipropylketon erst dann ein, wenn wir einige Tropfen Wasser zusetzten. Dies schien uns jedoch im Interesse der Vergleichbarkeit der Ausbeuteziffern nicht ratsam, da ein Versuch mit Acetonglyzerin gezeigt hatte, daß die Gefahr einer teilweisen Verseifung des bereits entstandenen Acetals besteht. (Vgl. S. 96.)

Deshalb verwendeten wir bei den Versuchen mit Dipropylketon, dem Vorschlage Boesekens folgend¹⁰, Schwefelsäure in der Konzentration von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ % im Keton gelöst als Katalysator. Sie hat gegenüber der Salzsäure noch den Vorteil bequemerer und genauerer Dosierbarkeit und man erhält dieselben Ausbeuten wie nach der Chlorwasserstoffmethode, wovon wir uns am Acetonglyzerin überzeugten¹¹.

Überhaupt konnten wir feststellen, daß mit Ausnahme der bereits eingangs erwähnten Tatsache, daß Benzaldehyd mit α -Glykolen in der Kälte nicht reagiert, die folgenden von uns angewandten Darstellungsmethoden untereinander gleichwertige Resultate liefern, wie aus dem Vergleich der Ausbeuteziffern in der später folgenden Tabelle I ersichtlich ist, in der bei jedem Resultat durch die beigegefügte römische Zahl angezeigt wird, nach welcher der hier erwähnten Methoden es erhalten wurde.

Wir verwendeten:

I. Die von Franke und Gigerl (l. c.) modifizierte Methode von Emil Fischer¹². Einleiten von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung in ein eisgekühltes Gemisch von molaren Mengen; nach der Reaktion Abbrauchen der Salzsäure im Vakuum unter Durchleiten von Kohlendioxyd.

II. Die neuere Methode Emil Fischers¹³. Andauerndes Schütteln bei Zimmertemperatur; das Keton, das ein Gewichtsprozent Chlorwasserstoff enthält, in großem Überschuß; Zusatz von Natriumsulfat zur Bindung des entstehenden Wassers. Nachherige Neutralisation mit Bleikarbonat.

III. Statt Salzsäure wird Schwefelsäure als Katalysator verwendet¹⁴, Konzentration im Keton $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ %. Nach der Reaktion Neutralisieren mit Kalziumoxyd, sonst wie Methode II.

¹⁰ Ber. D. ch. G. 55, S. 3758.

¹¹ Vgl. die Ausbeutezahlen in Tabelle I.

¹² Ber. D. ch. G. 27, S. 1537.

¹³ Ber. D. ch. G. 53, S. 1611.

¹⁴ Boeseken, Ber. D. ch. G. 55, S. 3758.

IV. Die Methode von H. Hibbert¹⁵. Erhitzen molarer Mengen mit 40%iger Schwefelsäure als Katalysator durch längere Zeit auf 100°.

Die letztere Methode gestattet von den hier besprochenen nach unseren Erfahrungen das verlässlichste und dabei ein recht einfaches Arbeiten.

Das Dipropylketon-Trimethylenglykol z. B., das in sehr geringem Maße sich bildet, konnten wir nur nach dieser Methode isolieren, obwohl wir seine Entstehung auch nach Methode III für wahrscheinlich halten müssen, wobei es jedoch aus der mehr als 200fachen Ketonmenge nicht abgetrennt werden konnte. Diese Erscheinung, daß das gebildete Acetal geradezu quantitativ mit dem großen Überschuß an Keton flüchtig sein kann, hatten wir bereits beim Methyläthylketon-Äthylenglykol beobachtet; dort befand sich trotz der bedeutend größeren (ca. 10%) Ausbeute und einer Siedepunktsdifferenz von 35° zwischen Keton und Acetal letzteres nach der ersten Destillation vollständig im abdestillierten Keton, wo es seine Anwesenheit nur durch den charakteristischen Geruch verriet; erst durch mehrfache Destillation mit Dephlegmator konnte es vom Keton befreit werden.

In der folgenden Tabelle sind die zahlenmäßigen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in Form der Ausbeuteziffer von allen möglichen Kombinationen zwischen Äthylenglykol, Trimethylenglykol und Glyzerin einerseits und Aceton, Methyläthylketon, Dipropylketon, Benzaldehyd, Tolylaldehyd und Anisaldehyd anderseits eingetragen. Die römischen Ziffern bedeuten die Darstellungsmethode.

Tabelle I.

	Aceton	Methyl- äthyl- keton	Dipropyl- keton	Benz- aldehyd	meta- Tolyl- aldehyd	Anis- aldehyd
Äthylenglykol	II 7·6% IV 8·0%	II 11% II 15%	III 30% III 30% III 28%	IV 30·0% IV 26 2% IV 23·0%	IV 0% IV 0%	IV 0% IV 0%
Trimethyl- englykol	II 0% IV 0%	II 0% IV 0%	III 0% IV 2·7% IV 1·2%	I 32·0% IV 33·5%	IV 24 7% IV 23·0%	IV 29·9%
Glyzerin	II 77% III 74%	II 60%	III 10% III 10%	I 50% IV 52% I 52%	IV 6·1% IV 5 1%	IV 13 %

Der Wiedergabe der vorstehenden Tabelle möchten wir noch zwei Bemerkungen anschließen.

Die eine betrifft das Acetal aus Benzaldehyd und Äthylenglykol. Was chemische und physikalische Eigenschaften desselben anbelangt, so können wir die Angaben Hibberts¹⁶ vollkommen bestätigen; dagegen gibt Hibbert die auffallend hohe Ausbeuteziffer von 85% an, während wir trotz mehrmaliger

¹⁵ Journ. Amer. Chem. Soc. 46, S. 1283.

¹⁶ Hibbert und Timm, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, S. 1283 ff.

Wiederholung des Versuches, die wir aus diesem Grunde für notwendig erachteten, übereinstimmend nur 28—30% erhalten konnten.

Die andere Beobachtung bezieht sich auf das Benzalglyzerin. Emil Fischer hatte zwar vor längerer Zeit die Verbindung des Benzaldehyds mit Glyzerin dargestellt¹⁷, doch konnte er dieses Acetal nur in schlechter Ausbeute und, wie er angibt, mit einer kohlenstoffreicheren Substanz von ihm unbekannter Zusammensetzung verunreinigt erhalten, von welcher er es nur auf sehr umständlichem Wege und unter Verlust des weitaus größeren Teiles der Ausbeute zu trennen vermochte. Nach unseren Erfahrungen läßt sich aber dieses Benzal im Vakuum bei 12 mm Druck anstandslos destillieren. Auch ließ unser Produkt an Reinheit durchaus nichts zu wünschen übrig¹⁸.

Versuchen wir nun, das gesamte bisher aus der Literatur und in dieser Arbeit vorliegende Tatsachenmaterial über die Bildung ringförmiger Acetale zwischen Glykolen und Aldehyden, bzw. Ketonen in übersichtlicher Weise zusammenzufassen, so müssen wir zunächst unterscheiden zwischen Carbonylverbindungen, die sowohl mit α - als auch mit β -Glykolen leicht im gewünschten Sinne reagieren, und solchen, die ein selektives Verhalten zeigen.

Zu ersteren gehören von den bisher untersuchten die aliphatischen Aldehyde, die sowohl mit α - wie mit β -Glykolen stets ringförmige Acetale in beträchtlicher Ausbeute liefern. Ketone und aromatische Aldehyde dagegen zeigen in den Ausbeuteziffern deutliche Unterschiede zwischen α - und β -Glykolen.

Die Ketone bevorzugen die Bildung von Fünf-, aromatische Aldehyde — wie Aldehyde überhaupt — die von Sechsringen. Außerdem macht sich aber nach unseren Erfahrungen bei Ketonen und aromatischen Aldehyden noch ein weiterer Einfluß geltend, nämlich der der im Molekül vorhandenen Methylgruppen, welche die Acetalbildung im allgemeinen zu beeinträchtigen scheinen.

Aus der Kombination der beiden Einflüsse ergibt sich dann für die zweitgenannten Carbonylverbindungen folgendes Bild:

Unter der günstigen Wirkung des vollständigen Fehlens von Methylgruppen am Aldehyd oder Keton bilden Aldehyde auch Fünfringe, Ketone auch Sechsringe. Das Zusammentreffen beider hindernder Faktoren, daß nämlich ein Methylgruppen enthaltender Aldehyd einen Fünfring oder ein entsprechendes Keton einen Sechsring zu bilden hätte, drückt die Ausbeute bis auf Null herab. Bei Zusammentreffen beider Faktoren im günstigen Sinne dagegen erhält man relativ gute Ausbeuten.

In der folgenden Tabelle II führen wir die Ausbeutezahlen (Mittelwerte) unserer Versuche nach diesen Gesichtspunkten geordnet an:

¹⁷ Ber. D. ch. G. 27, S. 1536.

¹⁸ Analyse und Molekulargewichtsbestimmung siehe Seite 102 bzw. 103.

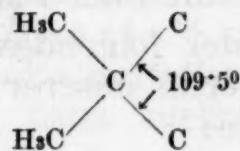
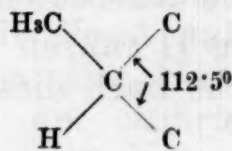
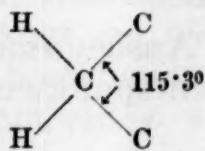
Tabelle II.

	Dipropyl- keton	Methyl- äthyl- keton	Aceton	Benz- aldehyd	Anis- aldehyd	m-Tolyl- aldehyd
	Keine CH ₃ - Gruppe	Eine CH ₃ - Gruppe	Zwei CH ₃ - Gruppen	Keine CH ₃ - Gruppe	Eine fernere CH ₃ - Gruppe	Eine nähere CH ₃ - Gruppe
	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$
Äthylenglykol	29·3%	13%	7·8%	28·1%	0%	0%
Trimethylen- glykol	1·9%	0%	0%	35·3%	29·9%	23·9%

In dieser Art lassen sich die bisher vorliegenden Beobachtungen zwanglos aneinanderreihen und auch das in gewissem Sinne gegensätzliche Verhalten von Benzaldehyd und Aceton bei der Bildung cyclischer Acetale, das den Ausgangspunkt unserer Untersuchungen bildete, erscheint im Rahmen dieser Zusammenfassung nicht mehr auffällig. Natürlich wäre es wünschenswert, die Gültigkeit der hier abgeleiteten Regeln durch weiteres Tatsachenmaterial zu erhärten; derartige Versuche sind im Gange.

Trotzdem dürften die bisher bekannten Versuchsergebnisse bereits genügen, um sich in allgemeinen Umrissen ein Bild machen zu können, wodurch die angeführten Regeln begründet werden.

H. S. Hill und H. Hibbert¹⁹ wiesen darauf hin, daß man zur Erklärung der bei der Bildung cyclischer Acetale beobachteten Verschiedenheiten vielleicht mit Erfolg Vorstellungen heranziehen kann, wie sie die Hypothesen von Ingold und Thorpe²⁰ darbieten. Nach der Annahme der genannten Autoren ist der Winkel, den zwei Valenzen eines C-Atomes miteinander einnehmen, nicht konstant, sondern von den sie absättigenden Substituenten abhängig; die beiden anderen Valenzrichtungen werden sich in dem verbleibenden Raume gleichmäßig verteilen müssen und daher ihrerseits wieder einen Winkel verschiedener Größe einschließen. Wächst der Winkel zwischen den Substituenten, so werden die freien Valenzen einen kleineren Winkel einschließen, was in unserem Falle bedeutet, daß die Aussichten für die Entstehung eines fünfgliedrigen Ringes besser werden, im gegenteiligen Falle die des Sechsrings. Ingold und Thorpe führen z. B. die nachstehenden für unsere Betrachtungen interessanten Winkel an:



¹⁹ Journ. Amer. Chem. Soc. 45, S. 3122.

²⁰ Journ. Amer. Chem. Soc. 107, S. 1080; 115, S. 320.

Die daraus für den Fall der cyclischen Acetale abzuleitenden Folgerungen über Bevorzugung des einen oder anderen Ringes stehen vielfach mit den Experimenten in guter Übereinstimmung. Dagegen vermag die Anwendung der Ingold'schen Hypothese keine befriedigende Erklärung zu geben, warum nur einzelne Carbonylverbindungen ein deutlich verschiedenes, konträres Verhalten gegen α - und β -Glykolen, andere — wie die aliphatischen Aldehyde — keine merklichen Unterschiede zeigen, man müßte denn die nicht zu begründende Zusatzhypothese einer größeren Beweglichkeit der Winkel in den letztgenannten Fällen machen.

Vielmehr möchten wir jedoch hier daran erinnern, daß A. Skrabal²¹ ausgedehnte Untersuchungen über die Beständigkeit von Körpern mit C-O-C-Bindungen jeder Art gegen verseifende Einflüsse anstellte und dabei erkannte, daß davon gerade die einfachen Acetale (und Ketale) einem überraschend durchsichtigen Gesetze folgen. Bezeichnet man mit K die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung des einfachsten Acetals, nämlich des Methylformals, so ist die Geschwindigkeitskonstante der Verseifung des Acetals aus beliebigen anderen Kompetenten

$$K_1 = K_0 \cdot p \cdot q,$$

wobei p und q Zahlen sind, die für den betreffenden Alkohol (p) bzw. die Carbonylverbindung (q) charakteristisch sind und sich ein für allemal bestimmen lassen²². Die Zahlen p und q charakterisieren also den einer Acetalkomponente eigenen Anteil an der Unbeständigkeit ihrer Acetale und, wenn wir den unseres Erachtens nicht unbegründeten Schluß ziehen, daß bei katalytischer Darstellung von Acetalen aus ihren Komponenten Leichtigkeit und Vollständigkeit der Bildung annähernd umgekehrt proportional sein werden der Verseifungsgeschwindigkeit, so charakterisieren die Zahlen p und q in reziprokem Sinne auch die zu erwartende Bildungstendenz eines Acetals.

²¹ A. Skrabal und Mitarbeiter, Z. physikal. Chem. 99, S. 290; 111, S. 98; 119, 305; 122, 366.

²² Da die Zahlen für unsere weiteren Ausführungen von Bedeutung sind, möchten wir die von A. Skrabal (l. c.) nach den Untersuchungen des Grazer Laboratoriums angeführten Zahlen für p und q wiedergeben:

	p		q
Methylalkohol	1	Formaldehyd	1
Äthylalkohol	7.3	Acetaldehyd	6400
<i>n</i> -Propylalkohol	9.4	Propionaldehyd	10000
<i>i</i> -Propylalkohol	47.2	<i>i</i> -Butyraldehyd	4400
<i>n</i> -Butylalkohol	9.3	Aceton	10400000
<i>i</i> -Butylalkohol	13.0		
Methyläthylkarbinol	65.9		
Pentaerythrit (erste Stufe)	0.00073		

Die Zahl p gibt an, wievielmals so rasch das Formal des betreffenden Alkohols verseift wird als das Methylformal, die Zahl q , wievielmals so rasch das Methylacetal der betreffenden Carbonylverbindung sich verseift als Methylformal. Aus den für Alkohol und Carbonylverbindungen einmal ermittelten Zahlen lassen sich alle Kombinationen errechnen.

Wenn auch die Zahlenwerte von Skrabal zunächst überwiegend für offene Acetale ermittelt und überprüft wurden, so dürfen wir doch erwarten, daß ihnen eine gleiche Bedeutung für cyclische Acetale zukommt. Während aber die offenen Acetale in ihrer Beständigkeit durch sie allein schon völlig charakterisiert sind, haben wir bei der Bildung cyclischer Acetale noch den Einfluß der Spannung des zu bildenden Ringes als zweite Hauptkomponente zu gewärtigen.

Welcher der beiden Einflüsse der größere sein würde, war nicht vorauszusehen. Auf Grund unserer Versuche glauben wir jedoch, auch das Intensitätsverhältnis der beiden Einflüsse annähernd interpretieren zu dürfen.

Danach käme in erster Linie das aus den Skrabalschen Faktoren p und q gebildete Produkt, dessen reziproken Wert wir etwa als die „Bildungstendenz“ des betreffenden Acetals ohne Berücksichtigung der auftretenden Ringspannung bezeichnen möchten, in Frage.

Aus den in Fußnote 22 angeführten p -Werten zeigt sich, daß dieselben bei den bisher untersuchten einwertigen Alkoholen keine allzu großen Unterschiede aufweisen. Es ist ferner eine von präparativen Arbeiten her bekannte Tatsache, daß steigende Wertigkeit des Alkohols die Neigung zur Acetalbildung steigert, u. zw. mehr, als der Zahl der Hydroxylgruppen entspricht, die sich demnach sozusagen gegenseitig verstärken²³; dies beweist auch wieder die von Skrabal um 4–5 Zehnerpotenzen kleiner gefundene Zahl p für den Pentaerythrit. Dagegen konnten wir bereits früher darauf hinweisen, daß wir zwischen den verschiedenen zweiwertigen Alkoholen — abgesehen von den Wirkungen der Distanz der Hydroxylgruppen — wieder keine erheblichen Unterschiede in der Acetalisierbarkeit feststellten, so daß also die Wahl des Alkohols bei gleicher Wertigkeit auf die Größe des Produktes $p \cdot q$ den minder großen Einfluß auszuüben scheint.

Für die Carbonylverbindungen jedoch stellte Skrabal viel größere Unterschiede in den q -Werten, nämlich solche von 7 Zehnerpotenzen (vgl. Anm. 22) fest. Die beständigsten Acetale liefert der Formaldehyd, viel größer sind schon die q -Werte der anderen aliphatischen Aldehyde, doch untereinander nicht besonders verschieden. Bei den cyclischen Acetalen dieser Aldehyde machte sich, wie wir in der vorausgehenden Arbeit zeigen konnten, kein merklicher Unterschied in der Ausbeute an α - und an β -Glykolacetalen bemerkbar; wir dürfen also annehmen, daß die Einflüsse der verschiedenen Ringspannungen zwischen Fünf- und Sechsring der „Bildungstendenz“ dieser Acetale gegenüber noch nicht entscheidend in Erscheinung treten.

Der von Skrabal gefundene q -Wert für Aceton ist jedoch abermals um 3 Zehnerpotenzen größer. Auch ist z. B. bekannt, daß sich Ketone nach den üblichen katalytischen Methoden mit

²³ Compt. rend. 131, S. 745–747; C. 1901 I, S. 1146; Ber. D. ch. G. 27, S. 1524–1537; a. a. O.

einfachen Alkoholen nicht mehr acetalisieren lassen, sondern die Acetale nur über die Orthoameisensäureester zugänglich sind. Ebenso sind die Benzale einfacher Alkohole viel schwerer erhältlich als die Acetale mit aliphatischen Aldehyden, woraus wir vorläufig schließen dürfen, daß sich auch für den Benzaldehyd ein wenn auch nicht ganz, so doch ähnlich großer Wert für q ergeben wird. Und nun sehen wir, daß die Bildung von Acetalen mit solchen Carbonylverbindungen, die bereits ihrer Konstante q nach Acetale von minder großer Beständigkeit erwarten lassen, auch schon dadurch wesentlich beeinflußt wird, ob der aus der Hypothese von Ingold und Thorpe sich ergebende Winkel für die Entstehung des Acetalringes günstig oder ungünstig ist. Bei Aceton und solchen Carbonylverbindungen, für die wir — mangels der bis jetzt noch ausständigen Bestimmung — q -Werte von der annähernden Größenordnung wie beim Aceton erwarten dürfen, treten die Folgerungen aus der Ingold'schen Hypothese als scheinbar ungefähr gleich großer Einfluß hervor; es sind jene (Ketone und aromatische Aldehyde), bei denen wir deutliche Unterschiede in den Ausbeuten je nach der Distanz der Hydroxylgruppen des Glykols beobachteten. Aus der Kombination der hier annähernd gleichen Einflüsse („Bildungstendenz“ und Überwindung der Ringspannung) ergeben sich dann bei dieser Kategorie von Acetalen die im Experiment gefundenen Abweichungen der Ausbeutezahlen zwischen α - und β -Glykolen.

Die weiteren Folgerungen, Bevorzugung des Fünfringes durch Ketone, des Sechsringes durch Aldehyde, erklären sich durch einen Blick auf die oben angeführten Winkelgrößen von Ingold und Thorpe in schöner Übereinstimmung mit unserer Tabelle II.

Vor einer Deutung der von uns beobachteten Erschwerung der Acetalbildung bei Anwesenheit von Methylgruppen im Molekül der Carbonylverbindung möchten wir die Ergebnisse weiterer im Gange befindlicher Versuche abwarten.

Zum Schlusse unterziehen wir die aus der Literatur bekannten Daten über die ringförmigen Acetale des Glyzerins und die Ergebnisse der eigenen mit Glyzerin durchgeführten Versuchsreihe, die in der nachstehenden Tabelle III übersichtlich geordnet erscheinen, einer kurzen Erörterung.

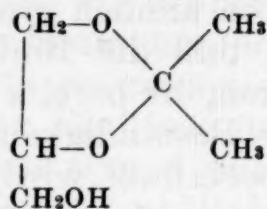
Tabelle III.

Durchschnitts-Werte	Dipropylketon	Methyläthylketon	Aceton	Benzaldehyd	Anisaldehyd	Tolylaldehyd
Glyzerin	10 %	60 %	75.5 %	51 %	13 %	5.6 %

Dem zuerst von E. Fischer²⁴ dargestellten Acetonglyzerin

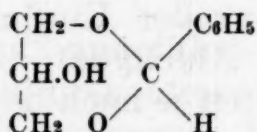
²⁴ Ber. D. ch. G. 24, S. 1536.

wurde teils nach Analogieschluß aus der Nichtentstehung der entsprechenden Verbindung des Trimethylenglykols, während Äthylenglykol glatt mit Aceton reagierte²⁵, teils auch nach Versuchen direkten Konstitutionsbeweises²⁶ ziemlich allgemein die Struktur



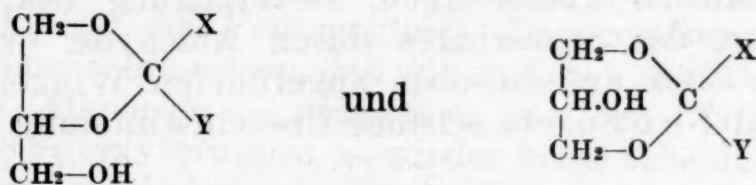
zuerkannt, wenn es auch an gegenteiligen Behauptungen bis auf neuere Zeit nicht mangelt²⁷.

Bezüglich des Benzalglyzerins war man der Ansicht, daß dasselbe ganz oder zum überwiegenden Teil der Formel



entspricht²⁸.

In jüngster Zeit unternahmen es H. S. Hill und Mitarbeiter²⁹, den Beweis zu führen, daß die cyclischen Glyzerinacetale³⁰ aus Gemischen der beiden Isomeren



bestehen. Aus ihren experimentellen Befunden leiten die genannten Autoren ab, daß diese Gemische, insbesondere auch das Benzalglyzerin, aus mehr Fünfring- neben weniger Sechsring-Acetal bestehen. Sollte sich dieser Befund weiterhin bestätigen, so zeigt sich, daß ein Analogieschluß von der bevorzugten Ringgröße bei Glykolacetalen auf die Struktur der Cycloacetale mehrwertiger Alkohole nicht ohne weiteres erlaubt ist. Zu ähnlicher Vorsicht mahnen die Ergebnisse unserer Versuchsreihe mit Glyzerin. Auch hier lassen sich die Ausbeuten in gleicher Reihe wie bei den untersuchten Glykolen anordnen, doch steigen hier die Ausbeuten der Ketonacetale im umgekehrten Sinne.

²⁵ Fischer und Pfähler, Ber. D. ch. G. 53, 1611; a. a. O.

²⁶ Z. physiol. Chem. 137, S. 27.

²⁷ Irvine, Macdonald, Soutar, C. 1915 I, 1259.

²⁸ Wir unternahmen auch Versuche, die Konstitutionsfrage des Aceton- bzw. Benzalglyzerins durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung zu fördern. Es erwies sich jedoch bald, daß die genannten Acetale in der wässrigen Lösung so rasch hydrolysieren, daß man nur die Oxydationsprodukte der Spaltstücke erhält.

²⁹ H. S. Hill, M. S. Whelen, H. Hibbert, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, S. 2235; H. S. Hill, A. C. Hill, H. Hibbert, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, S. 2242.

³⁰ Untersucht wurden Benzalglyzerin und Acetalglyzerin.

Diese zunächst vielleicht überraschende Tatsache wird erklärlicher, wenn man bedenkt, daß man wahrscheinlich die Summe zweier Ausbeutezahlen (von α - und β -Ring) beobachtet; aber auch die Einzelausbeuten können andern Regeln unterworfen sein, da man sich die $-\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe als neuen, sicher nicht indifferenten Substituenten in das Glykolkörmöl eingeföhrt denken kann.

Wöhrend wir also für die Bildung cyclischer Glykolacetale bereits gewisse Regelmäßigkeiten klarlegen konnten, müssen wir uns bezüglich der mehrwertigen Alkohole derzeit auf die Feststellung beschränken, daß diese Regelmäßigkeiten durch Analogieschlüsse nicht ohneweiters auf sie übertragbar sind und es nur durch systematische Untersuchung derselben gelingen kann, auch in diesen Fällen Gesetzmäßigkeiten zu erkennen.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden alle nach einer oder mehreren der folgenden vier Methoden durchgeführt. Um Wiederholungen zu vermeiden, geben wir zunächst eine Schilderung der vier verschiedenen Arbeitsvorgänge, so daß bei den einzelnen Versuchen der Hinweis auf die angewandte Methode und die Anführung der speziellen Daten genügt.

Methode I. In ein Gemisch molarer Mengen von Glykol (Glyzerin) und Aldehyd wird unter Eiskühlung gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis (nach längstens 1 Stunde) sich ein gefärbtes, aber klares Reaktionsgemisch ergibt. Dann läßt man es 3—4 Stunden unter Eiskühlung stehen und raucht schließlich unter fortgesetztem Kühlen und Durchsaugen eines Kohlensäurestromes die überschüssige Salzsäure im Vakuum ab. Es bilden sich zwei Schichten; beide zusammen werden im eisgekühlten Scheidetrichter mit Äther aufgenommen und der ätherunlösliche Teil (Glykol + gebildetes Wasser) abgelassen. Die Ätherlösung, die kaum mehr sauer reagiert, wird mit festem Kaliumkarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert, der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

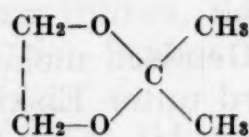
Methode II. 1 Mol Glykol (Glyzerin) wird in einer Stöpselflasche mit etwa 8 Mol Keton, das 1 Gewichtsprozent Chlorwasserstoff gelöst enthält, vermischt und nach Zugabe von 40—80 g frisch geglühtem Natriumsulfat (genaue Mengenangaben bei den einzelnen Versuchen!) durch 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann wird mit Bleikarbonat neutralisiert und filtriert. Man destilliert den Ketonüberschuß auf dem Wasserbade ab und fraktioniert den Rückstand, eventuell unter Zusatz von etwas Silberkarbonat, im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck.

Methode III. In etwa 8 Mol Keton werden unter Umrühren 2—8 g konzentrierte Schwefelsäure tropfenweise eingetragen, so daß das Keton höchstens unmerklich gelb gefärbt wird. Nach Zugabe von 1 Mol Glykol und 30—60 g frisch geglühtem Natriumsulfat wird 1—1½ Tage bei Zimmertemperatur geschüt-

telt, dann mit festem Kalziumoxyd neutralisiert und abgesaugt. Das überschüssige Keton wird, eventuell unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes, abdestilliert und der Rückstand im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck fraktioniert.

Methode IV^{30a}. Molare Mengen von Glykol und Aldehyd oder Keton werden in einem weithalsigen Kolben mit einigen Tropfen 40%iger Schwefelsäure versetzt. Durch die zentrale Bohrung des Stopfens führt ein Glasrührer mit Quecksilberverschluß, durch eine exzentrische ein Rückflußkühler. Unter langsamem Rühren erhitzt man den Kolben durch 10 Stunden im kochenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt in einem Scheidetrichter mit Äther durchgeschüttelt; nach Ablassen der unteren, unverbrauchtes Glykol, Schwefelsäure und Wasser enthaltenden Schicht wird die obere durch Zugabe von festem Kaliumkarbonat neutralisiert und getrocknet. Man filtriert schließlich von den Salzen, destilliert den Äther ab und fraktioniert den Rückstand.

1. Aceton-Äthylenglykol.



a) nach Methode II.

34 g frisch destilliertes Äthylenglykol, 300 cm³ Aceton (1% HCl), 40 g Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Acetonüberschusses wurde unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Das Thermometer stieg rasch auf 90°; das Acetal ging bei der ersten Destillation zwischen 91 und 92° über. Nochmalige Destillation ergab den genauen Siedepunkt von 91.5–92° (760 mm). Ausbeute 4.25 g, das sind 7.6% der Theorie.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

1.1958 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21.67 g Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.440°.

Gef.: *M* 105.

Ber. für C₅H₁₀O₂: *M* 102.

b) nach Methode IV.

18.6 g Äthylenglykol und 23.8 g Aceton. Nach Abdestillieren des Äthers wurde unter gewöhnlichem Druck fraktioniert; das Acetal ging nach einem Vorlauf von Aceton vollkommen konstant bei 92° über; im Kolben verblieb kein Rückstand. Ausbeute 2.45 g, das sind 8% der Theorie.

^{30a} Hibbert und Timm, Journ. Amer. Chem. Soc. 46, S. 1283.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.2086 g Substanz, gelöst in $25 \text{ cm}^3 = 21.67 \text{ g}$ Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.490° .

Gef.: M 100.

Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$: M 102.

2. Aceton und Trimethylenglykol.

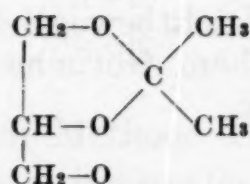
a) nach Methode II.

8.2 g Trimethylenglykol, 60 cm^3 Aceton (1% HCl), 8 g Natriumsulfat. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck ging zuerst Aceton über. Von 70° an stieg das Thermometer ohne anzuhalten bis 212° , bei 218° destillierte eine viskose Flüssigkeit über, die bei Wiederholung der Destillation einen Siedepunkt von 214° zeigte und sich dadurch als Trimethylenglykol erwies. Es wurde überhaupt kein Acetal erhalten. Ein gleichzeitig durchgeführter Parallelversuch verlief analog.

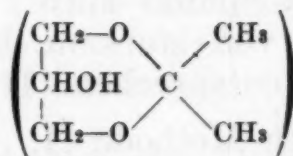
b) nach Methode IV.

24 g Aceton, 23 g Trimethylenglykol, beide frisch destilliert. Das Gemisch wurde nach Zusatz von 2 Tropfen 40%iger Schwefelsäure in der früher geschilderten Weise 30 Stunden lang bei 100° gerührt. Die Ätherlösung enthielt bloß Aceton; daß kein Acetal entstanden war, wurde auch dadurch bestätigt, daß aus der wässrigen Schichte nach dem Neutralisieren und Trocknen mit Pottasche 21.1 g Trimethylenglykol zurückgewonnen werden konnten. Es wurde also auch nach dieser Methode kein Acetal erhalten.

3. Aceton-Glyzerin.



bzw.



a) nach Methode II.

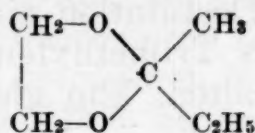
50 g entwässertes Glyzerin, 300 cm^3 Aceton (1% HCl), 40 g Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des überschüssigen Acetons am Wasserbade wurde unter Zusatz von etwas Silberkarbonat bei 11 mm Druck fraktioniert. Das Thermometer stieg in einem Zuge bis zum Siedepunkt des Acetals ($K_{p11} = 82.5^\circ$), das zur Gänze bei dieser Temperatur übergang. Dann stieg die Temperatur rasch bis zum Siedepunkt des Glyzerins ($K_{p11} = 170^\circ$). Ausbeute 55.2 g, 77% der Theorie.

b) nach Methode III.

100 g Glyzerin, 600 g Aceton, 2 g konzentrierte Schwefelsäure, 40 g Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des überschüssigen Acetons ging unter 11 mm Druck das Acetonglyzerin bei 82° über. Ausbeute 106.2 g, das sind 74% der Theorie.

c) zu Vergleichszwecken (siehe Seite 85) wurden 50 g Glycerin und 300 cm³ Aceton (1% HCl) mit 40 g Natriumsulfat zunächst genau nach Methode II behandelt. Statt mit fester Pottasche wurde die Neutralisation mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Pottasche durchgeführt; dann wurde die untere Schicht im Scheidetrichter abgelassen und die obere mit fester Pottasche wieder getrocknet. Bei weiterer Aufarbeitung in der gewohnten Weise konnten nur 43.8 g Acetonglyzerin gewonnen werden, entsprechend 61% der Theorie. Die verminderte Ausbeute dürfte auf eine teilweise Verseifung des entstandenen Acetals durch das Wasser zurückzuführen sein.

4. Methyläthylketon-Äthylenglykol.



a) nach Methode II.

15 g Äthylenglykol, 150 cm³ Methyläthylketon (1% HCl), 10 g Natriumsulfat. Da das Acetal mit dem Keton flüchtig ist, war es notwendig, das Abdestillieren des Ketonüberschusses mittels eines hohen Dephlegmators durchzuführen. Bei 85° wurde die Destillation unterbrochen, das abdestillierte Keton noch achtmal auf demselben Wege fraktioniert und alle über 80° siedenden, im Kolben zurückbleibenden Anteile gesammelt; sie wurden mit dem Rückstand der ersten Destillation vereinigt und aus einem Ölbad bei Atmosphärendruck langsam fraktioniert. Nach geringem Vorlauf ging das Acetal von 112—113.5° über, dann stieg die Temperatur rasch auf 197°, wo noch 10 g Äthylenglykol zurückgewonnen wurden. Nochmalige Destillation des Acetals ergab als genauen Siedepunkt 113.5°; es stellt eine leichtbewegliche farblose Flüssigkeit von starkem, kampferähnlichem Geruche dar. Ausbeute 3.1 g, entsprechend 11% der Theorie.

b) nach Methode II.

Wiederholung des vorhergehenden Versuches mit größeren Mengen. 30 g Äthylenglykol, 300 cm³ Methyläthylketon (1% HCl), 20 g Natriumsulfat. Durchführung des Versuches genau wie oben beschrieben. Ausbeute 8.4 g, das sind 15% der Theorie.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.1057 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21.67 g Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.205°.

0.4150 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.570°.

0.2858 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.800°.

Gef.: M 121, M 118, M 122.

Ber. für C₉H₁₈O₂: M 116.

Elementaranalysen:

0.1850 g Substanz gaben 0.4172 g CO₂ bzw. 0.1780 g H₂O.

0.2267 g „ „ 0.5119 g CO₂ „ 0.2172 g H₂O.

Gef.: C 61.50, C 61.59, H 10.77, H 10.74%.

Ber. für $C_6H_{12}O_2$: C 62.02, H 10.42%.

5. Methyläthylketon und Trimethylenglykol.

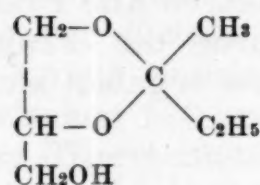
a) nach Methode II.

11.3 g frisch destilliertes Trimethylenglykol, 100 cm³ Methyläthylketon (1% HCl), 10 g Natriumsulfat wurden 20 Stunden geschüttelt. Bei der Destillation im Vakuum stieg die Temperatur sofort bis 117°, wo unter 11 mm Druck 10.9 g einer viskosen Flüssigkeit übergingen, die sich bei nochmaliger Destillation unter Atmosphärendruck durch den exakten Siedepunkt von 214° als Trimethylenglykol erwies. Da sie sich außerdem in Äther unlöslich zeigte, konnte von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden. Es wurde somit kein Acetal erhalten.

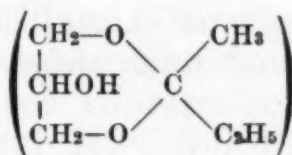
b) nach Methode IV.

38 g Trimethylglykol, 38 g Methyläthylketon, 0.25 g 40%iger Schwefelsäure wurden 2½ Tage lang unter Rühren auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Äther zugesetzt und das unveränderte, ätherunlösliche Trimethylenglykol abgelassen. Es waren dies nach dem Rektifizieren 36 g. Die Ätherlösung enthielt nur Methyläthylketon, denn die Destillation war bei 77° beendet und es verblieb nichts mehr im Kolben. Es wurde also auch nach dieser Methode kein Acetal erhalten.

6. Methyläthylketon-Glyzerin.



bzw.



Nach Methode II.

25 g entwässertes und frisch destilliertes Glyzerin, 150 cm³ Methyläthylketon (1% HCl), 10 g Natriumsulfat. Der nach Abdestillieren des überschüssigen Methyläthylketons verbliebene Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Das Acetal ging unter 11 mm Druck vollkommen konstant bei 89° über. Dann stieg das Thermometer plötzlich bis über 150° an, worauf die Destillation abgebrochen wurde. Das Acetal stellt eine farblose Flüssigkeit, fast ebenso beweglich wie Wasser, von schwachem Geruch dar. Ausbeute 23.8 g, das sind 60% der Theorie.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.2986 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21.67 g Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.440°.

0.4122 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.625°.

Gef.: M 160, M 155.

Ber. für $C_7H_{14}O_3$: M 146.

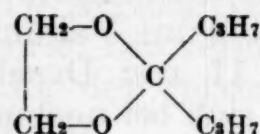
Elementaranalyse:

0.1134 g Substanz gaben 0.2371 g CO₂ bzw. 0.0973 g H₂O.

Gef.: C 57.02, H 9.60%.

Ber. für C₇H₁₄O₃: C 57.50, H 9.66%.

7. Dipropylketon-Äthylenglykol.



Nach Methode III.

20 g Äthylenglykol, 200 g Dipropylketon³¹, 1 g Schwefelsäure 40%, 10 g Natriumsulfat. Nach der Neutralisation mit Kalziumoxyd und Abfiltrieren der Salze wurde der Überschuß an Keton durch Destillation mittels eines hohen Fraktionieraufsatzes bis 150° entfernt. Der Rückstand wurde aus einem kleinen Kolben der fraktionierten Destillation unterworfen; das Acetal ging bei dieser ersten Destillation zur Hauptsache zwischen 160 und 165° (Atmosphärendruck) über. Bei erneuter Destillation ergaben sich drei Fraktionen:

160—165°	11.7 g	Molekulargewicht $M = 149.1$
165—170°	5.7 g	" $M = 158$
170—175°	7.9 g	" $M = 156.3$

Da nach den Molekulargewichtsbestimmungen alle Fraktionen im wesentlichen aus Acetal bestanden, wurde die Fraktionierung fortgesetzt und nach sieben Destillationen ergaben sich folgende Fraktionen:

160—165°	1.1 g
165—170°	0.3 g
170—175°	19.6 g

Ausbeute an Fraktion 170—175°, betrug demnach 38%.

Die weitere Destillation dieser Fraktion zeigte, daß der Siedepunkt des ganz reinen Acetals bei 172.5—174° (760 mm) liegt; Ausbeute an Acetal von diesem Siedepunkt 14.5 g, entsprechend 28.4% der Theorie. Rückgewonnen wurden 5.1 g Glykol.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.3758 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21.67 g Benzol, erniedrigten den Gefrierpunkt um 0.565°.

Gef.: $M = 156.5$.Ber. für C₉H₁₈O₂: $M = 158$.

³¹ Das verwendete Dipropylketon konnten wir mit guter Ausbeute (88%) nach der Methode von Senderens (C. r. 149, 996) durch Überleiten von Buttersäure über einen auf ungefähr 430° erhitzten Thoriumoxydkatalysator erhalten. Hingegen mißlingen unsere Versuche, auf demselben Wege die Ketone aus Palmitin- und Stearinsäure zu beschaffen.

Elementaranalysen:

0.2981 g Substanz gaben 0.7433 g CO₂ bzw. 0.3117 g H₂O.

0.2443 g „ „ 0.6103 g CO₂ bzw. 0.2533 g H₂O.

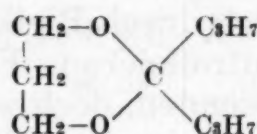
Gef.: C 68.01, 68.13, H 11.7, 11.6%.

Ber. für C₉H₁₈O₂: C 68.31, H 11.47%.

Eine zweimalige Wiederholung des Versuches mit 30 g Äthylenglykol und 300 g Dipropylketon lieferte als Ausbeuten:

Fraktion 170–175° 38.2 g bzw. 50% der Theorie
davon 172.5–173° 22.9 g „ 30% „ „

8. Dipropylketon-Trimethylenglykol.



a) nach Methode III.

13.3 g Glykol, 150 g Dipropylketon, 1.5 g Schwefelsäure (40%), 10 g Natriumsulfat. Wiedergewonnen 10.1 g Trimethylenglykol; trotz eineinhalbtägiger Einwirkung konnte die Bildung eines Acetals nicht nachgewiesen werden.

b) nach Methode IV.

22.8 g Dipropylketon, 15.2 g Trimethylenglykol, 3 Tropfen Schwefelsäure (40%). Reaktionsdauer zwei Tage. Nach Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum zunächst die Hauptmenge des überschüssigen Ketons bis 50° abdestilliert. Der von 50–80° übergehende Anteil wurde unter Atmosphärendruck nochmals destilliert. Zwischen 144 und 150° ging noch Dipropylketon über, dann stieg das Thermometer rasch bis auf 185°; von 185–187.5° ging das gesamte Acetal über. Bei nochmaliger Destillation zeigte es einen Siedepunkt von 187°. Ausbeute 0.4 g, das sind 1.2% der Theorie.

c) nach Methode IV.

Der vorhergehende Versuch wurde in größerem Maßstabe wiederholt; angewandt: 57 g Dipropylketon, 38 g Trimethylenglykol, 0.25 g Schwefelsäure (40%); Ausbeute: 2.3 g, das sind 2.7% der Theorie.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.1264 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21.67 g Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.180°.

0.9804 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.400°.

1.1068 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.595°.

Gef.: M 165, M 165, M 163.

Ber. für C₁₀H₂₀O₂: M 172.

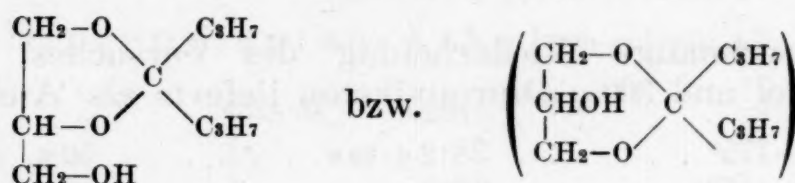
Elementaranalyse:

0.3117 g Substanz ergaben 0.7987 g CO₂ bzw. 0.3260 g H₂O.

Gef.: C 69.88, H 11.71%.

Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$: C 69.69, H 11.71%.

9. Dipropylketon-Glyzerin.



a) nach Methode II.

25 g Glyzerin, 200 g Dipropylketon (1% HCl), 10 g Natriumsulfat. Die Flüssigkeit ließ sich durch Bleikarbonat in der gewohnten Weise nicht völlig neutralisieren. Es wurde versucht, die Aufarbeitung trotzdem zu beenden, doch zersetzte sich das Acetal unter dem Einfluß der Säure beim Destillieren.

Im Anschluß an diesen Versuch wurden nun mehrere vergebliche Versuche zur Neutralisation der in Dipropylketon gelösten Salzsäure angestellt. Nach ungefähr halbstündigem Schütteln mit festem Kaliumkarbonat war beim Dipropylketon im Gegensatz zu Aceton und Methyläthylketon nur eine geringe Abnahme der Azidität festzustellen. Beim Schütteln mit konzentrierter Pottaschelösung erzielten wir nach einigen Minuten völlige Neutralisation, doch kam dieser Weg für unsere Versuche nicht in Frage, da wir uns beim Acetonglyzerin überzeugt hatten, daß durch das zugesetzte Wasser die Ausbeute merklich herabgesetzt werden kann (vgl. Seite 96, Versuch 3 c). Als praktisch undurchführbar erwies sich ferner eine Entfernung des Chlorwasserstoffes durch Evakuieren und gleichzeitiges Durchleiten von Kohlendioxyd, sowie — wie bereits im theoretischen Teile der Arbeit erwähnt — eine Neutralisation durch Ammoniakgas. Dies veranlaßte uns, auf die unter (III) angegebene Methode der Anwendung von Schwefelsäure als Katalysator überzugehen.

b) nach Methode III.

1 g konzentrierter Schwefelsäure wurde unter sorgfältigem Umrühren tropfenweise in 260 g Dipropylketon eingetragen, so daß das Keton sich nur kaum merklich gelb färbte; dazu dann 25 g entwässertes Glyzerin und 10 g Natriumsulfat. Der Überschuß an Dipropylketon wurde unter Anwendung eines hohen Fraktionieraufsatzes entfernt, der Rückstand aus einem kleinen Kolben unter Atmosphärendruck destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge des Acetals sehr konstant bei 160° über. Dann stieg das Thermometer ohne Zwischenfraktion sofort bis zum Siedepunkt des Glyzerins, wo die Destillation unterbrochen wurde. Der Versuch wurde zweimal durchgeführt und lieferte übereinstimmend eine Ausbeute von 5.11 g, das sind 10% der Theorie. Wasserklare Flüssigkeit von starkem, esterartigem Fruchtgeruch.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.0901 g Substanz, gelöst in $25\text{ cm}^3 = 21.67\text{ g}$ Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.115° .

0.2112 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.260° .

Gef.: M 184, M 191.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$: M 188.

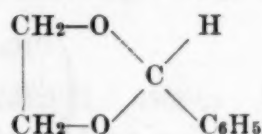
Elementaranalyse:

0.1999 g Substanz gaben 0.4654 g CO_2 bzw. $0.1993\text{ g H}_2\text{O}$.

Gef.: C 63.50, H 11.16%.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$: C 63.76, H 10.71%.

10. Benzaldehyd-Äthylenglykol.



Nach Methode IV.

12.4 g Äthylenglykol, 21.2 g frisch im Kohlensäurestrom destillierter Benzaldehyd, 1 Tropfen 40%iger Schwefelsäure. Der Ätherrückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Bis 65° ging nur Benzaldehyd über; dann stieg die Temperatur rasch auf 85° , worauf bis 103° die Acetalfraktion überdestillierte. Unter Atmosphärendruck nochmals destilliert, lieferte dieser Anteil das reine Acetal, Siedepunkt $223\text{—}225^\circ$; Ausbeute 8.4 g, das sind 28% der Theorie.

Zwei Wiederholungen des Versuchs mit je 18.6 g Glykol und 31.8 g Benzaldehyd lieferten die Ausbeuteziffern 30 bzw. 26.2%. Beide Male wurden je 12 g Glykol zurückgewonnen.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

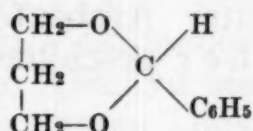
0.2095 g Substanz, gelöst in $25\text{ cm}^3 = 21.67\text{ g}$ Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.33° .

0.3277 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.50° .

Gef.: M 149, M 154.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$: M 150.

11. Benzaldehyd-Trimethylenglykol.



a) nach Methode I.

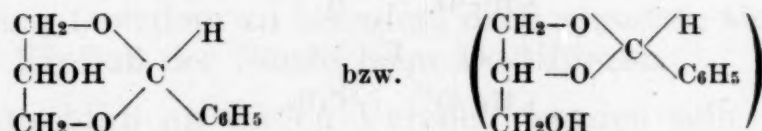
7.6 g Trimethylenglykol, 12 g Benzaldehyd. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das Acetal im Vakuum destilliert; es zeigte sich zunächst etwas Wasser, dann ging bis 80° Benzaldehyd über.

Das Thermometer stieg hierauf rasch und zwischen 123 und 125° destillierte das Acetal als ölige Flüssigkeit, die in Spinne und Vorlage erstarrte; kein Nachlauf. Schmelzpunkt des Acetals 41 bis 41·5°; Ausbeute 32% der Theorie.

b) nach Methode IV.

7·6 g Trimethylenglykol, 10·6 g Benzaldehyd, 1 Tropfen Schwefelsäure (40%). Der Ätherrückstand wurde im Vakuum destilliert. Zwischen 58 und 62° fand sich noch Benzaldehyd; zwischen 124 und 125° ging das Acetal über, das in der Vorlage zu einer weißen Kristallmasse erstarrte; kein Nachlauf. Ausbeute 6·31 g, das sind 38·5% der Theorie.

12. Benzaldehyd-Glyzerin.



a) nach Methode I.

10 g wasserfreies Glyzerin, 16 g Benzaldehyd. Nachdem das Reaktionsprodukt einige Stunden bei 0° gestanden war, wurde nun — abweichend von E. Fischer³² — zuerst im Vakuum Kohlendioxyd durchgesaugt und so der größere Teil der Salzsäure entfernt; der Rest mit Kaliumkarbonat neutralisiert und gleichzeitig das Ganze getrocknet. Dann wurde von den Salzen abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Bei der Destillation im Vakuum ging das Acetal unter 11 mm Druck bei 157° konstant über. Er erstarrte im Kühler zu einer weißen Masse, schmolz aber in der Vorlage bei Zimmertemperatur wieder zu einer klaren, öligen Flüssigkeit, die beim Abkühlen unter 15° abermals erstarrte. Schmelzpunkt zwischen 10 und 15°. Ausbeute 9·8 g, das sind 50% der Theorie; bei einem zweiten Versuch mit derselben Menge 10·2 g oder 52% der Theorie.

Elementaranalysen:

0·2462 g Substanz gaben 0·6039 g CO₂ bzw. 0·1495 g H₂O.

0·2139 g „ „ 0·5244 g CO₂ bzw. 0·1281 g H₂O.

Gef.: C 66·89, 66·86%; H 6·80, 6·70%.

Ber. für C₁₀H₁₂O₃: C 66·63%; H 6·72%.

Das Acetal konnte also nach vorstehender Methode in genügender Reinheit und guter Ausbeute erhalten werden, ohne daß sich die von E. Fischer geschilderten Schwierigkeiten bemerkbar machten.

b) nach Methode IV.

27·6 g Glyzerin, 31·8 g Benzaldehyd, 2 Tropfen Schwefelsäure (40%). Nach Abdestillieren des Äthers ging im Vakuum zwischen

³² Ber. D. ch. G. 27, S. 1536.

60 und 65° Benzaldehyd über; das Thermometer stieg dann rasch zum Siedepunkt des Benzalglyzerins (157°, 11 mm), das konstant bei dieser Temperatur übergang. Kein Nachlauf. Im Kühlrohr ohne Wasserkühlung erschien das Acetal als dickes Öl, das in der eisgekühlten Vorlage zu einer kleinkristallinen Masse erstarrte, die bei Zimmertemperatur wieder schmolz. Ausbeute 28.1 g, das sind 52% der Theorie.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.1857 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21.67 g Benzol, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.240°.

Gef.: *M* 182.

Ber. für C₁₀H₁₂O₃: *M* 180.

13. Tolylaldehyd und Äthylenglykol.

Nach Methode IV.

12 g meta-Tolylaldehyd, 6.2 g Äthylenglykol, 2 Tropfen Schwefelsäure (40%). Das Gemisch wurde durch zwei Tage bei 100° gerührt. Nach Zusatz von Äther zum Reaktionsgemisch wurde das ätherunlösliche Glykol abgetrennt. Bei der Vakuumdestillation des Ätherrückstandes ging die ganze Substanzmenge zwischen 90 und 94° über (Kp₁₁ des *m*-Tolylaldehyds 93°), bei darauffolgender Destillation unter gewöhnlichem Druck zwischen 198 und 199° (Kp. des Aldehyds 199°). Obwohl die Identität kaum zu bezweifeln war, wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann durchgeführt. Sie ergab:

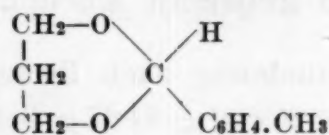
Gef.: *M* 124.1.

Ber. für Tolylaldehyd C₈H₈O: *M* 120.

Eine Wiederholung des Versuches ergab bei der Destillation genau die gleichen Beobachtungen, weshalb auf eine Molekulargewichtsbestimmung verzichtet wurde.

Es konnte also kein Acetal isoliert werden.

14. Tolylaldehyd-Trimethylenglykol.



Nach Methode IV.

12 g *m*-Tolylaldehyd, 7.6 g Trimethylenglykol, 1 Tropfen Schwefelsäure (40%). Bei Vakuumdestillation (12 mm) ging nach einem aus unverändertem Aldehyd bestehenden Vorlauf (93—100°) das Acetal bei 140° vollkommen konstant über und erstarrte im Kühler. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Acetal wieder flüssig, konnte aber durch Abkühlen in Eis und Reiben mit einem Glasstabe wieder zur Kristallisation gebracht werden. Ausbeute 4.4 g, das sind 24.7% der Theorie.

Der Versuch wurde mit den gleichen Mengen wiederholt und es ergab sich bei sonst analogem Verlauf eine Ausbeute von 4.1 g, das sind 23% der Theorie.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.1023 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21.67 g Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.140°.

0.1548 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.210°.

Gef.: *M* 172, 174.

Ber. für C₁₁H₁₄O₂: *M* 178.

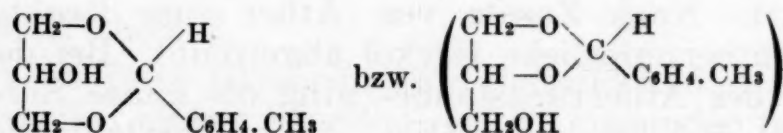
Elementaranalyse:

0.1825 g Substanz ergaben 0.4946 g CO₂ bzw. 0.1298 g H₂O.

Gef.: C 73.91, H 7.96%.

Ber. für C₁₁H₁₄O₂: C 74.12, H 7.92%.

15. Tolylaldehyd-Glyzerin.



Nach Methode IV.

18 g *m*-Tolylaldehyd, 9.3 g Glyzerin, 1 Tropfen Schwefelsäure (40%). Nach dem Trennen vom unveränderten Glyzerin (8.0 g) wurde die Ätherlösung über Pottasche stehen gelassen, der Äther entfernt und der Rückstand bei 11 mm Druck fraktioniert. Nach dem Abdestillieren des restlichen unveränderten Aldehyds bis 90° ging das Acetal bei 158° so konstant über, daß auf eine nochmalige Fraktionierung verzichtet werden konnte. Ausbeute 1.2 g, das sind 6.1% der Theorie.

Der Versuch wurde mit 24 g Tolylaldehyd und 18.4 g Glyzerin in derselben Weise wiederholt. Ausbeute 1.99 g, das sind 5.1% der Theorie. Trotz mehrfacher Bemühungen konnte dieses Acetal nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0.0691 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21.67 g Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.085°.

0.1344 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.160°.

Gef.: *M* 191.3, *M* 197.7.

Ber. für C₁₁H₁₄O₃: *M* 194.

Elementaranalyse:

0.1121 g Substanz ergaben 0.2775 g CO₂ bzw. 0.0741 g H₂O.

Gef.: C 67.51, H 7.40%.

Ber. für C₁₁H₁₄O₃: C 68.01, H 7.27%.

16. Anisaldehyd und Äthylenglykol.

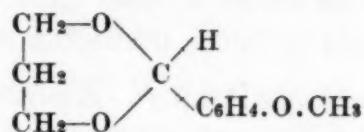
Nach Methode IV.

12.4 g Äthylenglykol, 27.2 g Anisaldehyd, 2 Tropfen Schwefelsäure (40%). Bei der Destillation im Vakuum wurde wohl eine kleine Substanzmenge aufgefangen, die halbwegs konstant bei 118° übergang und somit weder dem Siedepunkt des Glykols ($K_{p,11} = 93^\circ$) noch dem des Aldehyds ($K_{p,11} = 140^\circ$) entsprach, doch erwies das Resultat der Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann eindeutig, daß nicht das Acetal vorlag.

Gef.: M 143, M 136. Ber. für $C_8H_8O_2$ (Anisaldehyd): M 136.

Eine Wiederholung des ganzen Versuches unter Anwendung derselben Substanzmengen zeitigte nach zwei Tage lang andauerndem Erhitzen und Rühren die gleichen Ergebnisse.

17. Anisaldehyd-Trimethylenglykol.



Nach Methode IV.

7.6 g Trimethylenglykol, 13.6 g Anisaldehyd, 2 Tropfen Schwefelsäure (40%). Die ätherunlösliche Schicht des Reaktionsproduktes enthielt 4.4 g unverändertes Glykol. Die getrocknete Ätherlösung wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf bis 125°, der noch etwas unveränderten Aldehyd enthielt, ging das Acetal zwischen 164—165° (11 mm) als bewegliche Flüssigkeit über, die aber schon im Kühler erstarrte. Ausbeute 5.8 g, das sind 29.9% der Theorie, fettige Kristalltäfeln mit angenehmem Blütenduft.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

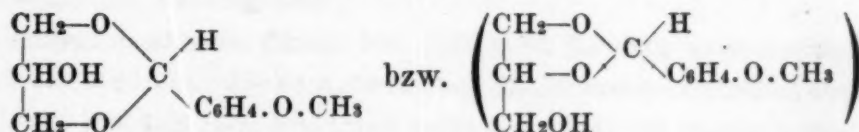
0.1008 g Substanz, gelöst in $25 \text{ cm}^3 = 21.67 \text{ g}$ Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.120°.

0.9615 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.150°.

Gef.: M 198, M 197.

Ber. für $C_{11}H_{14}O_3$: M 194.

18. Anisaldehyd-Glyzerin.



Nach Methode IV.

12 g Anisaldehyd, 9.2 g Glyzerin, 1 Tropfen Schwefelsäure (40%). Bei der Vakuumdestillation des Rückstandes aus der Äther-

lösung ging zwischen 117—125° (10 mm) unveränderter Aldehyd über. Dann stieg das Thermometer rasch bis 155°, wo neuerliche Destillation eintrat, die bei 165° beendet war. Letztere Fraktion ging bei nochmaliger Vakuumdestillation nach kleinem Vorlauf zwischen 163·5° und 165° — mit deutlichem Verweilen bei 164° — über. Das Acetal erstarrte zu weißen Kristalltäfelchen, die bei 20° schmelzen und angenehmen Geruch aufweisen. 7·5 g Glyzerin wurden rückgewonnen. Ausbeute 2·73 g, das sind 13% der Theorie.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann:

0·1309 g Substanz, gelöst in 25 cm³ = 21·67 g Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·140°.

0·8791 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·950°.

Gef.: *M* 220, *M* 218.

Ber. für C₁₁H₁₄O₄: *M* 210.

Elementaranalyse:

0·1023 g Substanz ergaben 0·2338 g CO₂ bzw. 0·0622 g H₂O.

Gef.: C 62·33, H 6·80%.

Ber. für C₁₁H₁₄O₄: C 62·83, H 6·72%.

Über die Zusammensetzung des Eisenfluorids

Von

Ernst Deußen

Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität
Leipzig

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1929)

1907 prüfte ich in Gemeinschaft mit H. Keßler¹ die Zusammensetzung des von Berzelius und von Scheurer-Kestner dargestellten Eisenfluorids $\text{FeF}_3 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ nach; wir fanden auf Grund der erhaltenen Analysenwerte, daß dieser Verbindung die Formel $\text{Fe}_3\text{F}_8 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben werden müsse. Das Salz wurde 1909 auf meine Veranlassung von A. Loesche² nochmals analysiert; auch er kam zu dem gleichen Ergebnisse wie Keßler.

1925 veröffentlichte R. Weinland³ seine in Gemeinschaft mit J. Lang und H. Fikentscher ausgeführten Untersuchungen über das Berzelius-Scheurer-Kestnersche Eisenfluorid; das Ergebnis dieser Arbeit war eine Bestätigung der Formel $\text{FeF}_3 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ und veranlaßte mich, das Eisenfluorid erneut aufs eingehendste zu analysieren, da es den Anschein hatte, als ob die von uns angewandte Methode zur Bestimmung des Fluorgehaltes nach Lenz nicht frei von Fehlern gewesen wäre.

Außer den genannten Eisenfluoriden $\text{FeF}_3 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_3\text{F}_8 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ findet sich in der Literatur noch eins, das von Peters⁴) dargestellt wurde und dessen Zusammensetzung von ihm zu $\text{FeF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ angegeben wurde; leider führt er die Methoden nicht an, nach denen er die einzelnen Bestandteile seines Salzes bestimmte. Dargestellt hatte er das Salz durch Auflösen von reinem Eisendraht in überschüssiger Flußsäure und Oxydation der Ferroverbindung mit Salpetersäure. Wir benützten z. B. zur Darstellung reines Eisenhydroxyd, das in überschüssiger Flußsäure gelöst wurde; in einem Falle wurde zu dieser Eisenfluoridlösung noch etwas konzentrierte Salpetersäure gegeben;

¹ Monatsh. Chem. 28, 1907, S. 163; Inaug.-Diss. Leipzig 1906.

² Inaug.-Diss. Leipzig 1909.

³ Z. anorg. u. allgem. Chem. 150, 1925, S. 63. Es mag kurz darauf hingewiesen werden, daß die Weinlandsche Arbeit über die Zusammensetzung des Eisenfluorids im Chem. Centr. 1926, I, S. 1518, wie folgt referiert wird: „In einem Anhang berichten Verfasser noch über das schon von Berzelius aus einer Lösung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in Flußsäure erhaltenen Ferrifluorid - 4,5 - hydrat $\text{FeF}_3 \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$, dem von anderer Seite die Formel $2 \text{FeF}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ zugeschrieben wurde“

⁴ Z. physikal. Chem. 26, 1898, S. 222.

in einem anderen Falle wurde nach den Angaben von Peters verfahren. Ob diese oder jene Darstellungsweise angewendet wurde: nach den betreffenden Analysen zu schließen, wurden jeweilig übereinstimmende Werte erhalten.

Was die Abscheidung des Eisenfluorids aus seiner Lösung in Flußsäure betrifft, so scheint man die Kristallisation allgemein durch Eindunsten der Lösung in der Wärme eingeleitet zu haben. Weinland hat die Abscheidung der Kristalle durch langsames Verdunstenlassen der konzentrierten Lösung über Chlorkalzium bewirkt, wie er es auch bei der Darstellung einiger komplexen organischen Fluorverbindungen wie Kaliumtetrafluoroferrat usw. getan hat. Zum Verständnis der von Weinland und von mir eingeschlagenen Arbeitsweise scheint es notwendig zu sein, die knappen Angaben, die Weinland darüber macht, möglichst wörtlich wiederzugeben. Er stellt das Eisenfluorid durch Lösen von chlorfreiem Eisenoxydgel in überschüssiger Flußsäure, Konzentration der Lösung auf dem Wasserbade und Verdunstenlassen derselben über Chlorkalzium dar. Die blaßrosafarbige kristallinische Kruste wurde durch Pressen mit Filtrierpapier von Mutterlauge sorgfältig befreit, zerrieben, das erhaltene Kristallpulver mit kaltem Wasser gewaschen, wiederum mit Filtrierpapier abgepreßt und mehrere Stunden über Chlorkalzium getrocknet. Mit dem so dargestellten Eisenfluorid wurden von Weinland die Bestimmungen des Gehaltes an Fe und F ausgeführt, der Wassergehalt wurde nicht bestimmt, Angaben hierüber fehlen in der Veröffentlichung.

Eigene Versuche.

Darstellung des Eisenfluorids.

Es wurde von analysenreinem Eisenchlorid (Kahlbaum) ausgegangen, das durch Ammoniak in geringem Überschuß bei etwa 70° in Eisenhydroxyd übergeführt wurde. Dieses, mit heißem Wasser ausgewaschen, gab mit Silbernitrat eine nach einigen Sekunden einsetzende, ganz schwache Opaleszenz. Das Eisenhydroxyd wurde in überschüssiger ca. 40%iger Flußsäure (Kahlbaum) in einer Platinschale gelöst, die klare Lösung auf siedendem Wasserbade etwas abgedampft, worauf die Temperatur auf 60—70°, darauf auf 40° und zuletzt auf 20—25° ermäßigt wurde. Bei der letztgenannten Temperatur trat ganz allmählich Abscheidung des Eisenfluorids ein, das erst feinkristallinisch, darauf in dünnen kleinen rosagefärbten Krusten herauskam; für gewöhnlich wurde durch Reiben mit einem Platinspatel die Kristallisation eingeleitet, wobei ein sehr feines, fast weißes Kristallmehl erhalten wurde. In einer Versuchsreihe wurde der klaren Eisenfluoridlösung etwas konzentrierte Salpetersäure zugefügt und die Salzlösung in der angegebenen Weise zur Kristallisation gebracht. In jedem Falle wurden die erhaltenen Kristalle ohne Auswaschen mit Wasser zwischen Fließpapier ausgepreßt und darauf wieder in verdünnter Flußsäure gelöst. Die Kristallisation wurde auch jetzt bei allmählich sinkender Temperatur wie beschrieben eingeleitet. Die Kristalle trennte ich durch Filtration auf einem

Guttaperchatrichter von der Mutterlauge, befreite das Salz davon durch Abpressen zwischen Fließpapier und bewahrte es im Exsikkator über Kali (Natron) oder Chlorkalzium auf. In einem Punkte weicht die Darstellung von der von Weinland eingeschlagenen ab; er ließ die Ausscheidung des Eisenfluorids aus der eingeeengten Lösung über Chlorkalzium vor sich gehen, vermutlich in einem mit Paraffin oder anderem Mittel überzogenen Exsikkator. Wie man feststellen kann, geht beim Eindunsten der HF-haltigen Eisenfluoridlösung bei 70–100° nur wenig Flußsäure weg; sie muß also zusammen mit dem Lösungswasser vom Chlorkalzium aufgenommen werden, wenn eine Ausscheidung des Salzes einsetzen soll.

Nach früheren Beobachtungen von mir (s. Z. anorg. Chem. 49, 1906, S. 298) gehen beim Destillieren von verd. Flußsäurelösungen, z. B. einer 11·2%igen, aus einer Platinretorte zuerst Fraktionen über, die schwächer sind (1–3%) als die Ausgangslösung, und zuletzt Anteile, die bedeutend stärker konzentriert sind als die Ausgangslösung.

Ein Versuch lehrte mich, daß eine wässrige Chlorkalziumlösung 1 + 1 in einem Platintiegel mit 1 Tropfen 40%iger Flußsäure sofort reagiert unter Bildung von unlöslichem Kalziumfluorid. Da mir die Weinlandsche Anordnung zu bedenklich erschien, wählte ich die langsam einsetzende Kristallisation an der Luft bei Temperatur von 17–25°, wobei sich die Eisenfluoridlösung in einer Platinschale befand.

Über die Beständigkeit des Eisenfluorids.

Trockenes Eisenfluorid, zwischen Fließpapier aufbewahrt, hält sich an der Luft nicht unverändert; es treten allmählich gelbe bis bräunlichgelbe Streifen auf; der Eisengehalt erhöhte sich dann um etwa 1%. In trockener Luft (Exsikkator über Kali oder Chlorkalzium) hält sich das Salz längere Zeit unverändert. In den ersten 3 Tagen nach der Darstellung konnte ich auch eine Abnahme von 0·1% feststellen, eine weitere Abnahme war nicht zu beobachten, auch wenn das Präparat im Vakuum von etwa 20 mm über Natron 1–2 Wochen bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde.

Bestimmung des Gehaltes an Eisen, Fluor und Wasser.

1. Eisen.

Während Weinland das Eisen bestimmte durch Fällen des Eisenfluorids mit überschüssiger Sodalösung in der Hitze, rauchte ich die Substanz im Platintiegel mehrere Male mit konzentrierter Salpetersäure ab; der Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst, mit Wasser in ein Becherglas gespült, die Lösung mit konzen-

trierter Salzsäure versetzt und eingedampft. Der Rückstand wurde in etwas Salzsäure aufgenommen und das Eisen in der bekannten Weise als Fe_2O_3 bestimmt. Das feinkörnige Eisenfluorid hatte vor dem Abwägen 2–3 Stunden über NaOH gestanden.

0·1907 g Substanz geben 0·0913 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 33·49\%$ Fe } Mittelwert
 0·2047 „ „ „ 0·0986 „ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 33·60\%$ Fe } 33·55% Fe.

Bei einer Versuchsreihe wurde das Eisenfluorid fraktioniert kristallisiert, und zwar in der Weise, daß die 2. Kristallisation noch eine geringe Menge Mutterlauge lieferte, die unberücksichtigt blieb. Die Präparate wurden 2–3 Stunden über Natron getrocknet.

1. Kristallisation:

0·2435 g Substanz gaben 0·1169 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 33·58\%$ Fe.

2. Kristallisation:

0·1724 g Substanz gaben 0·0819 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 33·23\%$ Fe.

Um den Einfluß des Auswaschens von Eisenfluorid mit kaltem Wasser, wie es Weinland getan hat, kennenzulernen, wurde das Präparat (2 g), dem noch etwas Flußsäure von der Darstellung anhaftet, auf einem Guttaperchatrichter dreimal mit je 3 g Wasser von 7° übergossen und wie üblich weiterbehandelt (Versuch *a*). Bei einem anderen Versuche (*b*) wurden 1·2 g trockenes Eisenfluorid mit Filter und Trichter auf 7–8° abgekühlt und zweimal mit je 2 g Wasser von 7–8° abgespült. Weiterbehandlung wie angegeben. Nach dem Abpressen zwischen Fließpapier zeigte Präparat *b* gelbe Streifen, wohl ein Zeichen geringer hydrolytischer Zersetzung. Ein Durchschnittsmuster gelangte zur Fe-Bestimmung. Die Präparate *a* und *b* wurden nach 2–3stündigem Stehen über NaOH analysiert.

Präparat *a*:

0·2053 g Substanz gaben 0·1000 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 34·07\%$ Fe
 0·1486 g „ „ 0·0724 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 34·08\%$ Fe.

Präparat *b*:

0·1991 g Substanz gaben 0·0955 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 33·55\%$ Fe
 0·1173 g „ „ 0·0563 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 33·57\%$ Fe.

Beim Versuch *a* wurden ein klein wenig erhöhte Werte für Fe gefunden, bei Versuch *b* dagegen mit dem obigen Mittelwerte 33·5% übereinstimmende, obwohl das Präparat *b* nach dem Abpressen mit Fließpapier gelbstreifig erschien. Ein Auswaschen des Eisenfluorids mit kaltem Wasser dürfte kaum empfehlenswert sein⁵.

⁵ Vergl. R. Peters, Z. physikal. Chem. 26, 1893, S. 222.

Die Methode, das Eisen im Eisenfluorid durch mehrmaliges Abrauchen mit Salpetersäure zu bestimmen, gibt sichere und untereinander übereinstimmende Werte; das gleiche kann man von der Bestimmungsmethode für Fluor und Wasser nicht sagen.

2. Fluor.

Weinland benutzte die Methode von Rose-Treadwell⁶ mit einigen Abänderungen. Die abgewogene Substanz wird nach Treadwell mit überschüssiger verdünnter Sodalösung zum Sieden erhitzt, Fluor und überschüssiges Karbonat mit Chlorkalziumlösung gefällt und das gefällte Kalziumkarbonat und -fluorid mit heißem Wasser vollständig ausgewaschen. Man glüht das Gemisch von $\text{CaCO}_3 + \text{CaF}_2$ in einem Platintiegel schwach, löst das Kalziumkarbonat mit verd. Essigsäure in geringem Überschuß, wobei das Kalziumfluorid nach Treadwell nicht merklich angegriffen wird, und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Die trockene Masse nimmt man mit Wasser auf, filtriert, wäscht und trocknet. Das Kalziumfluorid wird durch schwaches Glühen im Platintiegel zur Wägung gebracht und zur Kontrolle durch Schwefelsäure in Kalziumsulfat übergeführt. Nach Treadwell ist die Fällung des Kalziumfluorids wegen seiner Löslichkeit nicht ganz quantitativ, weshalb der Fluorgehalt stets ein wenig zu niedrig ausfällt. Treadwell gibt noch an, daß 100 cm^3 Wasser von Wasserbadtemperatur 0.0016 g und $100 \text{ cm}^3 \frac{3}{2} \text{ n.}$ Essigsäure 0.011 g Kalziumfluorid lösen. Zu dieser Treadwellschen Vorschrift macht Weinland in seiner Arbeit (l.c. S.57) noch auf folgendes aufmerksam: „Fürs erste müssen bei der Fällung des Fluors sowohl die karbonathaltige Fluoridlösung als auch die Chlorkalziumlösung siedend heiß sein. Da hierbei die Flüssigkeit stark schäumt, empfiehlt es sich, gleichzeitig mit der Chlorkalziumlösung tropfenweise Alkohol zuzusetzen. Sodann darf das Gemenge von Kalziumkarbonat und Kalziumfluorid nicht länger als etwa 7 Minuten auf dem Gebläse geglüht werden, da sonst beim Eindampfen mit Essigsäure ein Hinauskriechen des Azetat-Fluoridgemisches aus der Schale unvermeidlich ist. Drittens wäscht man das erstmals erhaltene Kalziumfluorid mit kaltem Wasser. Unter sorgfältiger Einhaltung dieser Punkte erhält man sehr gute Resultate.“ Beim Eisenfluorid gibt Weinland folgende Fluorwerte an:

Gefunden:	Berechnet:
29.33 %	29.40 % F
29.39 %	

In einer jüngst erschienenen Arbeit diskutiert Kandiralow⁷ in einer recht beachtenswerten Zusammenstellung die Fehlerquellen bei der Rose-Treadwellschen Fluorbestimmung; es wird, durch Löslichkeitsverhältnisse bedingt, nicht bloß 1% Fluor zu wenig gefunden, sondern auch durch Absorption von CaCl_2 zuviel.

Treadwell läßt sowohl das Gemisch von $\text{CaCO}_3 + \text{CaF}_2$ als auch das zuletzt erhaltene Kalziumfluorid mit heißem Wasser auswaschen, Weinland mit kaltem; Kalziumfluorid ist ja in

⁶ Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem.

⁷ Berl. Ber. 61, 1928, S. 1668.

heißem Wasser zu 0.0016% löslich. Auffällig ist, daß weder Treadwell noch Weinland angeben, wie lange man das Kalzium-Karbonat- und Fluoridgemisch und das Kalziumfluorid mit Wasser auswaschen soll⁸. Man wird finden, daß auch nach dem Auswaschen mit 150—250 cm³ Wasser von Zimmertemperatur (bei der üblichen Einwage von etwa 0.2 g Substanz) man immer noch mit Ammonoxalat eine Reaktion auf Ca bekommt, freilich mit der Einschränkung, daß bei Anwendung von etwa 250 cm³ Waschwasser erst $\frac{3}{4}$ Minuten nach Zusatz von Ammonoxalat die schwache Opaleszenz von sich ausscheidenden Kalziumoxalat in der Probe eintritt. Eine andere Unsicherheit besteht bei der Behandlung des Kalziumkarbonat-Fluoridgemisches mit $\frac{3}{2}$ n. Essigsäure. Ich verfuhr so, daß ich zu dem mit Wasser angefeuchteten Gemische in kleinen Mengen verdünnte Essigsäure (ca. 12%) bei Zimmertemperatur fügte, was mehrere Stunden in Anspruch nahm. War Essigsäure in geringem Überschuß, so löste sich auch beim Stehen des Gemisches über Nacht häufig nicht alles Kalziumkarbonat auf, deshalb wurde es auf 60—70° erwärmt. Auch dann konnten bisweilen winzig kleine Körnchen Kalziumkarbonat im Kalziumfluoridschlamm ungelöst bleiben.

Bis auf kleine Abweichungen hielt ich mich bei den von mir ausgeführten Fluorbestimmungen an die Rose-Treadwellsche Methode unter Berücksichtigung der Weinlandschen Angaben. Beim Fällen der siedendheißen karbonathaltigen Fluoridlösung mit Chlorkalzium habe ich nicht wie Weinland Alkohol zugefügt, da ich ein Schäumen der Reaktionsflüssigkeit nicht beobachten konnte.

Die wichtigsten Punkte dieser Fluorbestimmungsmethode, wie ich sie anwandte, möchte ich angeben. Bei einer Einwage von etwa 0.2 g gab ich in einen Erlenmeyer aus Jenenser Glas 3.2 g Kristallsoda und etwa 150 cm³ Wasser und erhitzte die Mischung in einigen Fällen 5 Minuten, in anderen 15—20 Minuten⁹ zum schwachen Sieden. Gefällt wurde die karbonathaltige Natriumfluoridlösung mit 30 cm³ 12%iger Chlorkalziumlösung (aus kristallisiertem Präparat hergestellt). Das abfiltrierte Kalziumkarbonat-Fluoridgemisch wurde mit 110—160 cm³ Wasser ausgewaschen, eine Probe des Waschwassers gab zuletzt mit Ammonoxalat eine nach $\frac{1}{2}$ Minute eintretende schwache Opaleszenz. Geglüht wurde das CaCO₃-CaF₂-Gemisch etwa 15 Minuten mit einem guten Bunsenbrenner, zu $\frac{3}{4}$ aufgedreht. Zum Lösen des Kalziumkarbonats gebrauchte ich 10—11 cm³ 12%ige Essigsäure und zum Auswaschen des Kalziumfluorids ungefähr 100 cm³ Wasser; eine Probe dieses Waschwassers gab zuletzt mit Ammonoxalat eine nach 25—30 Sekunden einsetzende schwache Opaleszenz.

⁸ Eine entsprechende Angabe fehlt auch bei der von F. Hahn empfohlenen Fluorbestimmung (Leitfaden der quant. Analyse, Dresden-Leipzig, Th. Steinkopf 1922, S. 135).

⁹ Spuren von Glassubstanz scheinen gelöst zu werden.

Geglüht wurde das Kalziumfluorid wieder schwach 15–20 Minuten lang mit dem Bunsenbrenner; es wurde mit Schwefelsäure abgeraucht und als CaSO_4 gewogen.

Serie I:

0.1784 g Subst.	gaben	0.1229 g CaF_2	u.	0.2172 g CaSO_4	(theor. 0.2143 g) =	33.53 % F
0.1977 g	"	0.1385 g CaF_2	"	0.2443 g CaSO_4	(" 0.2415 g) =	34.10 % F
0.1469 g	"	0.1019 g CaF_2	"	0.1897 g CaSO_4	(" 0.1777 g) =	33.80 % F

Serie II:

0.2217 g Subst.	gaben	0.1463 g CaF_2	u.	0.2466 g CaSO_4	(theor. 0.2556 g) =	32.12 % F
0.2538 g	"	0.1652 g CaF_2	"	0.2741 g CaSO_4	(" 0.2880 g) =	31.99 % F
0.1760 g	"	0.1311 g CaF_2	"	0.2383 g CaSO_4	(" 0.2286 g) =	36.25 % F

Der besseren Übersicht wegen muß das Ergebnis der Bestimmungen des Gehaltes an Fe, F und H_2O in dem von mir untersuchten Eisenfluorid vorweggenommen werden: die Analysenzahlen weisen auf die von Peters 1898 (l. c.) aufgestellte Formel $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hin, die für Fe 33.46%, für F 34.15% und für H_2O 32.29% verlangt. Hienach stimmen die unter Serie I aufgeführten Fluorwerte verhältnismäßig gut auf die Peterssche Formel, weniger gut die der Serie II, welche Differenzen von $\pm 2\%$ zeigen. Auch die Reinheit des zur Wägung gebrachten Kalziumfluorids läßt teilweise zu wünschen übrig, wie aus den für CaSO_4 gefundenen und berechneten Werten zu ersehen ist; gut übereinstimmende Werte finden sich nur in Serie I bei der 1. und 2. Analyse. Ohne Zweifel wird man durch peinliches Einhalten einer ganz bestimmten Arbeitsweise z. B. beim Herauswaschen der löslichen Kalziumsalze und beim Auflösen des Kalziumkarbonats mit Essigsäure zu ganz gut übereinstimmenden Werten von F gelangen.

3. Wasser.

Zur Bestimmung des Wassers benutzte ich die von A. Loesche¹⁰ vorgeschlagene Apparatur, die er wie folgt beschreibt: „Die Substanz wurde in einem Kupferschiffchen in Bleioxyd eingebettet, das durch Erhitzen auf 200–250° getrocknet war. Das Schiffchen wurde in eine ca. 35 cm lange, beiderseits offene Verbrennungsröhre eingeführt, außerdem noch ein zweites Kupferschiffchen, das aber nur mit getrocknetem Bleioxyd angefüllt war. Die Anordnung der beiden Schiffchen war derartig, daß das aus der Substanz ausgetriebene Wasser über das nur mit Bleioxyd gefüllte Schiffchen strich. Diese Verbrennungsröhre wurde an dem einen Ende mit einem gewogenen Schwefelsäureröhrchen, an

¹⁰ Inaug.-Diss. Leipzig 1909, S. 68.

anderen mit der Zuleitung für einen kontinuierlichen, trockenen Luftstrom verbunden. Durch Erhitzen des Rohres auf 250° , ca. $\frac{3}{4}$ Stunden lang, wurde das Wasser in die Absorptionsröhre übergetrieben und dieselbe dann gewogen.“ Abänderungen dieser zweckmäßigen Methode wurden im Laufe der Bestimmungen von mir folgende gemacht: Das zweite, nur mit Bleioxyd gefüllte Schiffchen wurde weggelassen, da bei der von mir gewählten Anordnung keine Ätzung der Verbrennungsröhre zu bemerken war. Die im Achatmörser möglichst fein gepulverte Substanz wurde in das gewogene Kupferschiffchen getan und zweimal mit wenig Bleioxyd verrührt und darauf das Schiffchen mit Bleioxyd völlig angefüllt; das Schwefelsäureröhrchen ersetzte ich nach einigen Bestimmungen durch ein Chlorkalziumrohr. Das Verbrennungsrohr, das mit Kacheln wie bei der organischen Elementaranalyse überdacht war, erhitze ich allmählich auf ungefähr $300-400^{\circ}$, was durchschnittlich $1\frac{1}{2}$ Stunden in Anspruch nahm. Nach Ausdrehen der Flammen wurde für $\frac{1}{4}$ Stunde noch trockene Luft durchgeleitet. Das von mir benutzte Kupferschiffchen faßte 5 cm^3 Wasser; zweckmäßiger dürfte es sein, ein etwas größeres Schiffchen zu nehmen.

0.1164 g Substanz gaben	0.0381 g H_2O	= 32.73 % H_2O	} ber. f. $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 32.39 % H_2O
0.1326 g " "	0.0435 g H_2O	= 32.81 % H_2O	
0.1357 g " "	0.0450 g H_2O	= 33.16 % H_2O	

Die gefundenen Werte sind bis zu 0.8% zu hoch, was vermutlich auf eine geringe Wasseraufnahme des Bleioxyds beim Vermischen mit der Substanz im Kupferschiffchen zurückzuführen ist.

Stellen wir die von den einzelnen Autoren erhaltenen Analysenzahlen zusammen, so erhalten wir folgendes Bild:

	Ber. für		Gefunden von	
	$\text{FeF}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	Scheurer-Kestner	Weinland	
Fe	28.79	28.85	28.72	28.69 %
F	29.39	—	29.33	29.39 %
H_2O	41.81	41.70	—	— %
	$\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Peters	Deußen	
Fe	33.46	33.5	33.41	33.55 %
F	34.15	34.0	33.53	34.10 %
H_2O	32.39	32.1	32.81	32.73 %

Aus dieser Zusammenstellung sehen wir deutlich, daß das von Scheurer-Kestner (und Berzelius) und von Weinland analysierte Eisenfluorid in seinem Wassergehalte sich unterscheidet von dem, welches Peters und der Verfasser in den Händen hatten: das Scheurer-Kestnersche Salz enthält 4.5 Mol. Wasser, das von Peters dargestellte 3 Mol. Wie die von Berzelius und von Scheurer-Kestner eingehaltene Darstellungs-

weise im einzelnen gewesen ist, habe ich aus der mir zur Verfügung stehenden Literatur nicht entnehmen können; das Weinlandsche Verfahren ist oben bereits beschrieben; Peters erwähnt nur, daß beim Eindampfen der farblosen Eisenfluoridlösung sich ein rötliches Salz ausschied, das durch Auswaschen mit kaltem Wasser von Salpetersäure und überschüssiger Flußsäure befreit wurde; da sich schließlich eine Zersetzung des Salzes durch Wasser bemerkbar machte, so fügte Peters dem Waschwasser einige Tropfen Flußsäure hinzu. In einem Falle habe ich auch die Eisenfluoridlösung bis zur beginnenden Kristallisation (nach einer erstmaligen Kristallisation) eingedampft und erhielt auch dann Werte, die der Formel $\text{FeF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entsprechen, und zwar auf Grund von Fe-Bestimmungen, da diese am zuverlässigsten sind. In allen anderen Fällen habe ich die schwachgefärbte konzentrierte Eisenfluoridlösung in einer Platinschale bei Zimmertemperatur oder bei Temperaturen von $25-30^\circ$ an der Luft bis zur einsetzenden Kristallisation eindunsten lassen, was mehrere Tage dauerte. Ein Auswaschen der Kristalle mit Wasser habe ich vermieden, sondern sie nur durch Abpressen mit mehrmals gewechseltem Fließpapier von der anhaftenden Mutterlauge befreit. Wenn Weinland ein wasserreicheres Eisenfluorid erhalten hat, so kann es meines Erachtens nur an dem Verdunstenlassen der Salzlösung über Chlorkalzium liegen. Bis auf weiteres muß angenommen werden, daß es ein wasserreicheres Eisenfluorid mit 4.5 Mol. H_2O und ein wasserärmeres mit 3 Mol. H_2O gibt, dagegen keines von der Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{F}_8 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ¹¹. Das von Herrn Keßler und mir zu 163 ermittelte Molekulargewicht¹² in Wasser nach der Beckmannschen Gefrierpunktmethode in einem völlig aus Platin bestehenden Apparat bleibt als zu Recht bestehen.

Anhang.

Über das Verhalten von Kruppstahl V2a gegen wässrige Flußsäurelösungen.

Es schien von Interesse, einmal zu untersuchen, wie sich der gegen verdünnte Säuren so widerstandsfähige Kruppstahl V2a von der angegebenen Zusammensetzung aus 70% Eisen, 23% Chrom und 7% Ni gegen wässrige Flußsäure verhält. Zwei

¹¹ E. Birk stellte 1927 das Kobaltifluoridhydrat $\text{Co}_2\text{F}_6 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ dar (Z. anorg. u. allgem. Chem. 166, 1927, S. 284) und verglich es mit den Fluoriden des dreiwertigen Chroms und Eisens und des Aluminiums unter Benützung der Weinlandschen Eisenfluoridformel, wobei die Analogie in den Doppelformeln mit ungradzahligem Wassergehalte zum Ausdrucke kommt: $\text{Co}_2\text{F}_6 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{F}_6 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2\text{F}_6 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Sicher ist, daß es auch ein Eisenfluorid von der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{F}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gibt.

¹² H. Keßler, Inaug.-Diss. Leipzig 1906, S. 29.

Laboratoriumsspatel wurden benutzt und in Platin- oder Gutta-perchagefäßen der Einwirkung einer ungefähr 20-, 10- und 5%igen Flußsäure bei Zimmertemperatur ausgesetzt. Es zeigte sich, daß sowohl die stärker wie die schwächer konzentrierte Säure den Kruppstahl bei einer Einwirkungszeit von 15—22 Minuten angriffen, am schnellsten und stärksten die 20%ige Säure, langsamer und schwächer die 5%ige. In der Hauptsache wurde Eisen herausgelöst. Der Versuch lehrt, daß der Kruppstahl V2a das Platin bei Anwendung von freier Flußsäure nicht ersetzen kann.

Über die quartären Basen von *Berberis vulgaris*

Von

Ernst Späth, wirkl. Mitglied d. Akad. d. Wissensch., und Nikolaus Polgar

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1929)

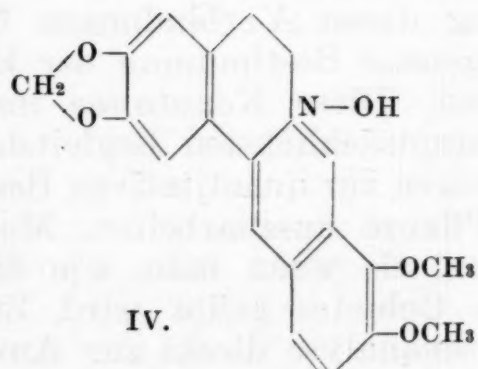
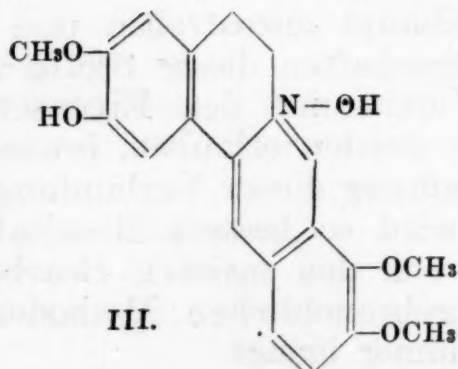
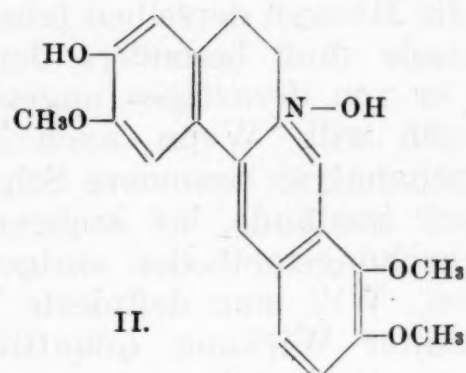
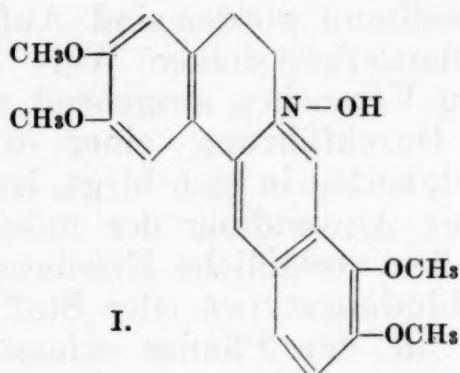
Allgemeines.

Die qualitative und quantitative Untersuchung der Pflanzen auf ihre Inhaltsstoffe beansprucht aus mehrfachen Gründen ein besonderes Interesse. Man kann konstatieren, daß viele der bisher vorliegenden pflanzenanalytischen Ergebnisse unrichtig sind, da hierbei die für ein bestimmtes Ziel wichtigen Stoffe nicht aufgefunden, die erhaltenen Verbindungen unrichtig identifiziert oder die Mengen derselben falsch bestimmt worden sind. Auf diese Umstände muß besonders der Pflanzenphysiologe Wert legen, wenn er von derartigen ungenauen Versuchen ausgehend weiter aufbauen will. Wenn auch die Durchführung einer exakten Pflanzenanalyse besondere Schwierigkeiten in sich birgt, ist man dennoch imstande, bei sachgemäßer Anwendung der möglichen Untersuchungsmethoden einigermaßen verlässliche Ergebnisse zu erzielen. Will man definierte Verbindungstypen oder Stoffe von bestimmter Wirkung quantitativ in der Pflanze erfassen, so wird es zweckmäßig sein, zunächst durch Vorversuche die Isolierung dieser Verbindungen überhaupt anzustreben und dann eine genaue Bestimmung der Eigenschaften dieser Stoffe vorzunehmen. Diese Kenntnisse im Verein mit den Eigenschaften der hauptsächlichsten Begleitstoffe werden erlauben, brauchbare Verfahren zur quantitativen Bestimmung dieser Verbindungen in der Pflanze auszuarbeiten. Man wird so bessere Resultate erreichen, als wenn man, wie dies von den meisten Bearbeitern dieses Gebietes geübt wird, die gebräuchlichen Methoden der Pflanzenanalyse direkt zur Anwendung bringt.

In den letzten Jahren haben wir¹ eine Anzahl von natürlichen Basen vom Berberintypus bezüglich ihrer Konstitution aufgeklärt und auch synthetisch dargestellt. Die Erfahrungen, die wir bei der Bearbeitung dieser Verbindungen sammelten,

¹ Späth und Lang, Ber. D. ch. G. 54, 1921, S. 3064, 3074; Späth und Böhm, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 2985; Späth, Mosettig und Tröthandl, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 875; Späth und Mosettig, Ann. d. Chem. 433, 1923, S. 138; Späth und Quietensky, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2267; Späth und Mosettig, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2133; Späth und Duschinsky, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1939; Späth und Dobrowsky, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1274; Späth und G. Burger, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 1486; Späth und Mosettig, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 1496; Späth und Holter, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 2800; Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 1891; Späth und Mosettig, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 383; Gadamer, Späth und Mosettig, Arch. Pharm. 1927; Späth und Kruta, Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 341, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 817.

veranlaßten uns, eine der Pflanzen, welche Berberinverbindungen enthält, auf die vorhandenen Individuen vom Aufbau der Berberinbasen und auf die Mengen derselben zu untersuchen. Es lag uns daran, die bisherigen Ergebnisse kritisch zu prüfen. Auch glauben wir, daß unter Zugrundelegung unserer Arbeit auf diesem Gebiet weniger geübte Kollegen imstande sein werden, andere berberinartige Basen führende Pflanzen auf die quartären Alkaloide richtig zu prüfen. Wenn man Pflanzen in Betracht zieht, welche Alkaloide vom genannten Bau enthalten, so kann man zumeist beobachten, daß jede dieser Pflanzenarten die Bildung von bestimmten Varianten dieser Körperklasse bevorzugt. So enthält die Wurzel der *Jatrorrhiza palmata*, die Colombowurzel, als Hauptbestandteile das Palmatin und das Jatrorrhizin und daneben in geringen Mengen das Columbamin. Das Jatrorrhizin (II) und das Columbamin (III) stehen hinsichtlich ihrer Konstitution in nächster Beziehung zum Palmatin, für das die Formel (I) ermittelt worden ist.



Ähnlich dürfte es sich auch bei der großen Zahl von Pflanzen verhalten, welche berberinartige Stoffe produzieren. Zu den bekanntesten Pflanzen dieser Art gehört die Berberitze (*Berberis vulgaris*), die häufig auf ihre basischen Inhaltsstoffe untersucht worden ist. Neben den tertiären Basen Oxyacanthin und Berbamin fand man in diesem Pflanzenmaterial nur noch das quartäre Berberin (Formel IV). Viele Untersuchungsmethoden hatten das Ziel, das in Pflanzenmaterial oder Extrakten befindliche Berberin quantitativ zu bestimmen.

Wir stellten uns in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe, festzustellen, ob in der Berberitze neben dem Berberin noch

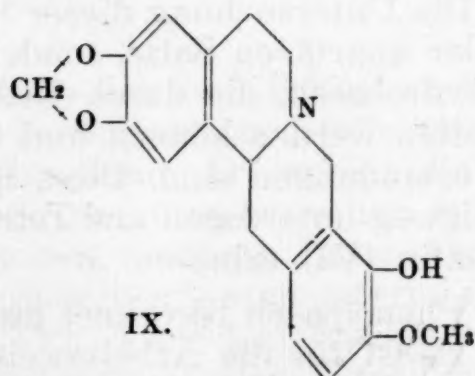
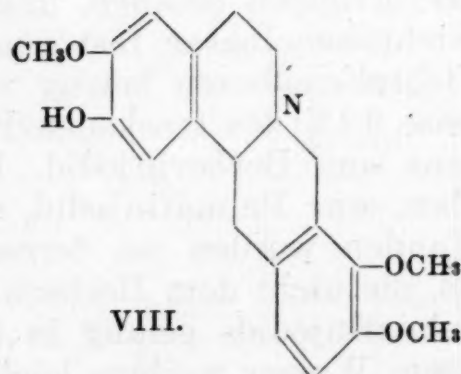
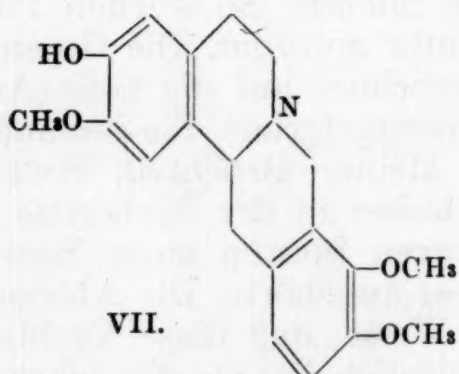
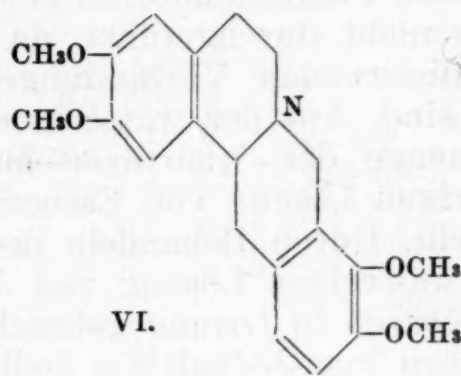
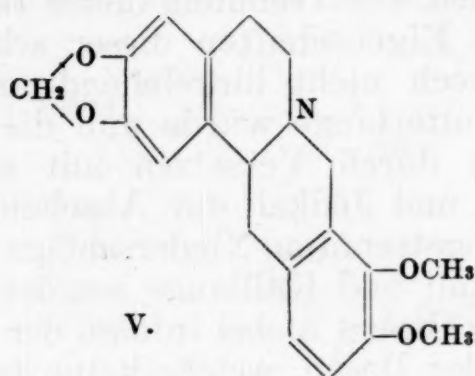
andere quartäre Basen vorhanden sind und in welchen annähernden Mengen diese Stoffe auftreten.

Da namentlich die Wurzelrinde der Berberitze besonders reich an Basen ist, haben wir dieses Material näher untersucht. Es wurde bei Wien Anfang November 1928 gesammelt und nach dem Auslesen und Trocknen bei 65° mit Alkohol völlig ausgezogen. Der so erhaltene Extrakt ging beim Erhitzen mit Wasser fast völlig in Lösung und wurde zur Entfernung nichtbasischer Bestandteile nach dem Hinzufügen von Salzsäure oftmals mit Äther ausgeschüttelt. Es ist bemerkenswert, daß in dieser Fraktion keine Spur des fast nichtbasischen Oxyberberins auftrat, dessen Bildung aus dem Berberin in der Pflanze zu erwarten gewesen wäre. Die von ätherlöslichen indifferenten Bestandteilen befreite Lösung wurde nun mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit reichlich Äther ausgeschüttelt. Hiedurch wurden die tertiären Basen, Oxyacanthin, Berbamin u. a., aus der Lösung entfernt. Insgesamt wurden an diesen Verbindungen 3·9% vom trockenen Pflanzenmaterial gewonnen. Die Trennung dieser Basen wurde nicht durchgeführt, da die Eigenschaften dieser schwer kristallisierenden Verbindungen noch nicht hinreichend untersucht sind. Aus der wässerigen Mutterlauge wurde nun die Gesamtmenge der quartären Basen durch Versetzen mit einer wässerigen Lösung von Essigsäure und Jodkali zur Abscheidung gebracht. Durch Behandeln der abgetrennten Niederschläge mit einer wässerigen Lösung von Jodkali und Kalilauge wurden die Phenolbasen in Lösung gebracht, während hierbei infolge der Anwesenheit von Jodkali die Jodide der Basen, welche keine freien Hydroxylgruppen besaßen, ungelöst blieben. So wurden Phenol- und Nichtphenolbasen fast quantitativ getrennt. Die Gesamtheit der Nichtphenolbasen betrug umgerechnet auf die freie Ammoniumbase 9·4% des trockenen Pflanzenmaterials. Sie bestand fast durchaus aus Berberinjodid. Ein kleiner Bruchteil, etwa $\frac{1}{3}$ % derselben, war Palmatinjodid, das bisher in der Berberitze nicht aufgefunden worden ist, ferner waren Spuren einer Base vorhanden, die nicht dem Berberintypus angehörte. Die Abtrennung des Palmatinjodids gelang in der Weise, daß diese Verbindung in heißem Wasser weitaus leichter löslich ist, als das schwer lösliche Berberinjodid. Die Untersuchung dieser Stoffe erfolgte nicht durch Bearbeitung der quartären Salze, sondern durch Vergleich der tertiären Tetrahydrobasen, die durch Reduktion der quartären Salze leicht erhalten werden können und scharf schmelzende, gut vergleichbare Verbindungen sind. Diese Stoffe wurden einer systematischen Reinigung unterzogen und Tetrahydroberberin (V) und Tetrahydropalmatin (VI) erhalten.

Die Menge der Phenolbasen berechnet auf freie Ammoniumbasen betrug 2·03%. Es ist für die Arbeitsweise der früheren Bearbeiter der Berberitze bezeichnend, daß dieselben in diesem Material keine quartären Phenolbasen auffanden, obwohl dieselben reichlich vorhanden sind und bei der Abscheidung des Ber-

berins dasselbe zumeist begleiten dürften. Alle Bestimmungsmethoden des Berberins, die auf diesen Umstand nicht Rücksicht nehmen, können keine verlässlichen Berberinwerte liefern.

Auch bei der Untersuchung der quartären Phenolbasen erwies sich eine Trennung derselben in Form der quartären Salze als unmöglich. Sie wurde aber erreicht, als diese Stoffe zu den tertiären Tetrahydrobasen reduziert waren. Durch Umlösen der Rohbasen aus Methylalkohol wurden beträchtliche Mengen von Tetrahydro-jatrorrhizin (Formel VII) gewonnen. Diese Verbindung stellt also als quartäres Dehydrierungsprodukt den Hauptteil der quartären Phenolbasen der Berberitze vor. Durch sorgfältiges Verarbeiten der Mutterlaugen wurden noch Tetrahydro-columbamin (VIII) und Tetrahydro-berberrubin (IX) erhalten. Die letztere Base in Form des quartären Dehydroderivates ist bisher in Pflanzen nicht aufgefunden worden. Eine letzte kleine Fraktion widerstand der Trennung und dürfte Basen enthalten, die an Stelle von Methoxygruppen Hydroxylreste besitzen.



Einfache basische Bausteine, z. B. Homopiperonylamin und Homoveratrylamin, konnten nicht isoliert werden, obwohl sie viel-

leicht als Zwischenprodukte bei der Synthese dieser Basen eine Rolle spielen.

Wenn auch die vorliegende Untersuchung mit möglicher Genauigkeit durchgeführt worden ist, darf man dennoch annehmen, daß bei der Verarbeitung größerer Mengen der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* außer den von uns erhaltenen Stoffen noch geringe Mengen anderer quartärer Basen gewonnen werden können. Auch ist zu erwarten, daß die Art der Begleitbasen und die Mengenverhältnisse der basischen Stoffe nach der Jahreszeit, dem Standort der Pflanze und aus anderen Gründen etwas wechseln werden. Jedenfalls hat uns aber die Untersuchung einer Reihe von Wurzelrinden von *Berberis vulgaris* anderer Provenienz gezeigt, daß in allen Fällen neben Berberin beträchtliche Mengen Jatrorrhizin auftreten.

Da wir nach einer kürzlich veröffentlichten Arbeit annehmen, daß die Bildung der berberinartigen Verbindungen in der Pflanze aus den nicht oder nur partiell methylierten Bausteinen vor sich geht, kann man schließen, daß es im wesentlichen auf den Verlauf der nach vollzogener Kondensation einsetzenden Methylierung oder Methylenierung ankommt, ob Berberin, Palmatin oder andere Basen dieser Art gebildet werden. Es scheint, daß hier ein Fall der Entstehung einer Gruppe von Pflanzenstoffen vorliegt, der bereits mit den heutigen Mitteln der Pflanzenphysiologie am lebenden Material geprüft werden könnte.

Beschreibung der Versuche.

Die in dieser Arbeit verwendete Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* wurde Anfang November 1928 in der Lobau bei Wien gesammelt. Sie wurde von holzigen und erdigen Teilen sorgfältig befreit und anfänglich bei Zimmertemperatur, später bei 65° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dann wurde die Wurzelrinde fein gemahlen und neuerlich bei 65° getrocknet. Das so vorbereitete Pflanzenmaterial wog 142 g. Es wurde in einem gut wirkenden Extraktionsapparat mit Methylalkohol völlig ausgezogen. Der vom Methylalkohol befreite Extrakt wurde mit einem Liter Wasser gekocht, wobei fast alles in Lösung ging. Die von der klar filtrierte Lösung abgetrennten Rückstände wurden mit verdünnter Salzsäure (15 cm³ rauchende Salzsäure und 85 cm³ Wasser) kurze Zeit gekocht und dieser saure Auszug zur erhaltenen wässerigen Lösung hinzufiltriert. Sogleich entstand eine gelbe Fällung, die in der Hauptsache Berberinchlorid vorstellte. Dieselbe wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure und Äther gewaschen. Zur Entfernung eines Teiles der nichtbasischen Bestandteile aus der sauren Lösung wurde dieselbe mehrmals mit größeren Mengen Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers blieb eine amorphe Substanz zurück, die das kaum basische Oxyberberin enthalten konnte. Löslichkeitsversuche zur Gewinnung des Oxyberberins blieben ohne Erfolg. Nachdem wir uns überzeugt hatten, daß Oxyberberin bei 0·01 mm und 240° Luftbad-

temperatur ziemlich rasch ohne wesentliche Zersetzung übergang, haben wir das mit Äther ausgezogene kaum basische Produkt im Hochvakuum übergetrieben und die bei 220—250° Luftbad und 0.01 mm übergehende Fraktion gesondert aufgefangen. Doch auch jetzt war die Abtrennung des Oxyberberins aus der erhaltenen geringen Fraktion trotz Anwendung verschiedenartiger Lösungsmittel nicht zu erzielen, so daß wir annehmen müssen, daß dieser Stoff in merklicher Menge in der Berberitze nicht vorhanden ist.

Die gewonnene Fällung an Berberinchlorid enthielt nur eine Spur tertiärer Basen. Die wässrige Lösung dieses Salzes wurde mit Soda versetzt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers blieb eine geringe Menge tertiärer Base zurück (*a*), die mit einer späteren Fraktion verarbeitet wurde. Die sodaalkalische Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure angesäuert, das ausgeschiedene Salz durch Erwärmen in Lösung gebracht und durch Versetzen mit Jodkalium die Gesamtmenge der in der Fällung vorhandenen quartären Salze als Jodide zur Ausfällung gebracht (*m*).

Die vom Berberinchlorid abfiltrierte salzsauere Lösung, die den Hauptteil der Basen enthielt, wurde zur Trennung der quartären von den tertiären Basen mit 1½ l Äther überschichtet und dann so lange mit Sodalösung versetzt, bis die hiedurch erzeugte Fällung an amorphen tertiären Basen nicht mehr zunahm. Nun wurde längere Zeit energisch geschüttelt, da die ausgeschiedenen Basen nicht ganz leicht in den Äther hineingehen. Es entstand eine Emulsion, die sich aber im Laufe von 24 Stunden zum Großteil trennte. Die wässrige Lösung, welche die quartären Basen enthielt, wurde abgelassen (*n*). Der Äther blieb aber noch weiter mit wässrigen Flüssigkeitsteilchen emulgiert. Zu dieser Lösung wurden nun 150 cm³ Methylalkohol gegeben, das Gemisch vorsichtig umgeschwenkt, wobei bald völlige Klärung eintrat. Die abgetrennte filtrierte ätherische Lösung wurde abdestilliert und ein amorphes Gemenge von tertiären Basen erhalten (*b*). Das Ausschütteln der sodaalkalischen Lösung mit dem methylalkoholischen Äther wurde so oft vorgenommen, bis ein gesonderter Auszug keinen wesentlichen Rückstand mehr gab. Alle diese Auszüge wurden mit *a* und *b* als Gesamtbasen von tertiärem Charakter vereinigt. Sie wogen 5.55 g und betrugen 3.9% des verarbeiteten Pflanzenmaterials.

Nun wurde die von tertiären Basen befreite sodaalkalische Lösung mit verdünnter Essigsäure angesäuert, der Methylalkohol vertrieben und heiß mit Jodkali gefällt. Das Eintragen von Jodkalilösung wurde so lange fortgesetzt, bis keine Vermehrung der gelben Fällung mehr eintrat und zur Vervollständigung derselben wurde 24 Stunden bei 0° stehen gelassen. Sowohl diese Fällung als auch der Niederschlag *m* wurden auf derselben Nutsche abgesaugt und mit wenig wässrigem Jodkali ausgewaschen. Durch diese Fällung wurde nun eine wässrige Lösung,

welche 4% Jodkalium und 4% Ätzkali enthielt, gesaugt, wobei das Berberinjodid unverändert zurückblieb, die Phenolbasen hingegen mit brauner Farbe in Lösung gingen. Diese Behandlung wurde so lange fortgesetzt, bis das Filtrat nur mehr schwach gefärbt floß. Zum Schluß wurde das zurückgebliebene Berberinjodid (o) mit wenig kaltem Wasser gewaschen und dann im Vakuum über Schwefelsäure und hierauf bei 10 mm und 100° getrocknet. Diese Fraktion stellte, wie die späteren Untersuchungen zeigten, nicht ganz reines Berberinjodid vor und wog 18.20 g.

Dieses Berberinjodid enthielt eine kleine Menge Palmatinjodid. Zur Abtrennung dieser Verbindung aus dem Berberinjodid wurde dieses Salz, das samt der Nutsche vorher auf 110° erhitzt worden war, mit 600 cm³ siedendem Wasser ausgezogen. Palmatinjodid ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich, während Berberinjodid in siedendem Wasser nur geringe Löslichkeit zeigt. Man konnte daher annehmen, daß der Hauptteil des im Berberinjodid befindlichen Palmatinjodids durch diese Behandlung in Lösung gegangen war. Auch konnte beobachtet werden, daß der mit heißem Wasser erhaltene Auszug namentlich in den ersten Partien braun gefärbt war, ein Zeichen, daß noch geringe Mengen Phenolbasen durch das Ausziehen mit heißem Wasser aus dem Berberinjodid herausgelöst wurden. Die erhaltene heiße Lösung wurde abkühlen gelassen, wobei sich Berberinjodid ausschied. Eine probeweise bereitete Lösung von 1 g Palmatinjodid in 600 cm³ heißem Wasser gibt nach dem Abkühlen bei 2stündigem Stehen bei Zimmertemperatur keine Fällung. Wie aber bereits Vorversuche gezeigt hatten, ist die Menge des Palmatinjodids im Berberinjodid so gering, daß beim Auskristallisieren des Berberinjodids kein Verlust an Palmatinjodid zu erwarten war. Das ausgefallene Berberinjodid wurde abgesaugt und mit dem restlichen Berberinjodid wieder vereinigt. Das Filtrat wurde im Vakuum zur Trockene gebracht. Es wurde der erhaltene Rückstand mit 30 cm³ siedendem Wasser ausgezogen und die nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur erhaltene Lösung vom ausgeschiedenen Berberinjodid getrennt. Diese Lösung wurde mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure bis zum Farbloswerden erhitzt, das Filtrat wurde schwach ammoniakalisch gemacht und mehrmals mit genügend Äther ausgezogen. Die ätherischen Auszüge enthielten neben tertiären Phenolbasen Tetrahydro-berberin und Tetrahydro-palmatin. Zur Abtrennung der Phenolbasen wurde die ätherische Lösung mehrmals mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt, wobei diese Stoffe durch Phenolatbildung in Lösung gingen. Die alkalischen Lösungen wurden mit verdünnter Salzsäure angesäuert, mit Natriumbicarbonat versetzt und dann wurde mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieben 0.25 g Phenolbasen tertiärer Natur (s), die zusammen mit den später erhaltenen Phenolbasen verarbeitet wurden. Beim Abdestillieren des Äthers, der mit Kalilauge aus-

geschüttelt worden war, blieben 0.05 g eines amorphen Basengemisches zurück. Durch Kristallisieren aus 2 cm³ 1prozentiger Salzsäure wurde ein schwer lösliches Chlorhydrat erhalten, das nach der Umwandlung in die freie Base beim Kristallisieren aus wenig Äther den Schmelzpunkt 167—169° aufwies, 0.03 g wog und sich als Tetrahydro-berberin identifizieren ließ. Die Mutterlauge des Chlorhydrates wurde mit konzentrierter Salzsäure auf einen Salzsäuregehalt von 7% gebracht und einige Tage im Eisschrank stehen gelassen. Die hierbei ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit 7prozentiger Salzsäure gewaschen und nach dem Lösen in wenig Wasser mit Ammoniak und etwas Äther versetzt. Nach längerem Stehen schieden sich aus dem Äther Kristalle ab, die bereits ziemlich reines Tetrahydro-palmin vom Schmelzpunkt 144—146° vorstellten und 0.015 g wogen. Durch Umlösen aus wenig Äther stieg der Schmelzpunkt auf 147—148°. Das Gemisch dieser Base mit Tetrahydro-palmin, das aus der Colombowurzel erhalten worden war (Fp. 148—149°), schmolz bei 148°, was für die Identität beider Stoffe spricht. Auch die Methoxylbestimmung gab den erwarteten Wert.

1.434 mg Substanz: 3.821 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

Ber. für C₂₁H₂₅O₄N: CH₃O 34.94%.

Gef.: CH₃O 35.21%.

Nun wurde geprüft, ob das als Berberinjodid angesprochene Produkt wirklich diese Verbindung vorstellt und ob dasselbe bereits in reinem Zustande vorliegt. Zur Klärung dieser Frage erwies sich am zweckmäßigsten die Reduktion des quartären Jodids zum scharf und ohne Zersetzung schmelzenden Tetrahydroberberin.

Die direkte Reduktion größerer Mengen Berberinjodids ist deswegen nicht ratsam, weil das hierbei gebildete Tetrahydroberberin-jodhydrat eine schwer lösliche Verbindung vorstellt. Daher wurde vorerst das zur Verfügung stehende Berberinjodid in das leichter lösliche Berberinchlorid verwandelt. Zu diesem Zwecke wurde die gesamte Menge des Berberinjodids mit 1 l Wasser und frisch gefälltem Silberchlorid, das aus 25 g Silbernitrat bereitet worden war, 2 Tage am Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde über eine Schicht von Filterbrei klar filtriert und das verbleibende Silberchlorid so lange mit heißem Wasser ausgezogen, bis das Filtrat fast farblos abfloß. Das erhaltene Berberinchlorid wurde nun reduziert. Es wurde mit Zinkstaub, verdünnter Essigsäure und verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, bis die gelb gefärbte Lösung fast farblos geworden war. Das filtrierte Reaktionsgemisch wurde rasch abgekühlt, schwach ammoniakalisch gemacht und mit 2 l Äther mehrfach ausgeschüttelt, bis ein gesonderter Auszug keinen Rückstand mehr gab. Der gesamte ätherische Auszug wurde mit 140 cm³ siedender 1prozentiger Salzsäure gelöst und die erkaltete Lösung einige Stunden im Eisschrank belassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und mit kalter 1prozentiger Salz-

säure nachgewaschen. Die Lösung des Chlorhydrates in heißem Wasser wurde mit verdünntem Ammoniak gefällt, wobei ein anfangs amorpher, bald aber kristallinisch werdender Niederschlag entstand. Derselbe wog 10.1 g und stellte völlig reines, bei 173—174° schmelzendes Tetrahydro-berberin vor. Der Mischschmelzpunkt dieser Verbindung mit einem Tetrahydro-berberin, das von der Firma Merck stammte, lag bei derselben Temperatur. Auch die Methoxylbestimmung gab einen dieser Base entsprechenden Wert.

1.577 mg Substanz gaben 2.222 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

Ber. für $C_{20}H_{21}O_4N$: CH_3O 18.29%.

Gef.: CH_3O 18.62%.

Die Mutterlauge wurde mit starker Kalilauge versetzt und die ausgeschiedene Fällung mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung der Phenolbasen mehrfach mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Lösungen wurden mit Salzsäure angesäuert, mit Natriumcarbonat schwach alkalisiert und dann mit Äther ausgezogen. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieben 0.18 g einer kristallisierenden Base, die bei 214—215° schmolz und nach dem Ergebnis des Mischschmelzpunktes mit Tetrahydro-jatrorrhizin identisch war (Fraktion *t*). Diese geringe Menge Phenolbase wurde als quartäres Salz durch das Berberinjodid trotz der Behandlung mit Lauge zurückgehalten.

Beim Abdestillieren der mit Lauge geschüttelten ätherischen Lösung blieben 0.85 g eines amorphen Rückstandes, dessen Reinigung weder durch fraktionierte Ausschüttelung mit Salzsäure noch durch Bildung schwer löslicher Salze gelang. Mit Salzsäure wurden amorphe, schwer lösliche Fällungen erhalten. Schließlich führte die Dehydrierung zum Ziele. Die Base wurde mit 15 cm³ Äthylalkohol und 1.2 g Jod 3 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt, wobei eine Umwandlung der tertiären Basen vom Typus des Tetrahydro-berberins in die quartären Jodide eintreten mußte. Das Reaktionsprodukt wurde zur Zerstörung des überschüssigen Jods mit einer Lösung von 0.5 g NaHSO₃ einige Stunden am Wasserbade erwärmt. Die Lösung dieser Salze in einer ausreichenden Menge heißen Wassers wurde mit Soda schwach alkalisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Vertreiben des Äthers hinterblieben 0.11 g einer amorphen Base, die nicht weiter untersucht wurde. Jedenfalls gehört sie dem Typus der von uns in dieser Arbeit untersuchten Tetrahydro-berberine nicht an, da sie in diesem Falle durch Dehydrierung in ein quartäres Jodid übergegangen wäre. Die wässrige Lösung der quartären Salze wurde durch Erhitzen mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure reduziert und durch Alkalisieren mit Ammoniak und Ausziehen mit Äther ein Basengemisch erhalten, aus dem 0.6 g Tetrahydro-berberin und 0.03 g Tetrahydro-palmatin gewonnen werden konnte. Eine letzte geringe Fraktion von 0.09 g widerstand allen Reini-

gungsversuchen, sie beträgt weniger als 1% des gesamten Tetrahydroberberins.

Die Gesamtausbeute an Tetrahydroberberin war 10.73 g. Das Zurückrechnen dieser Base auf Berberinhydroxyd zwecks Bestimmung des Gehaltes der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* ist keineswegs statthaft, weil die Umwandlung der Berberinsalze in Tetrahydroberberin keine quantitativ verlaufende Reaktion vorstellt. Das Ergebnis wird verlässlicher, wenn wir vom gefundenen Berberinjodid die Mengen der Bestandteile abziehen, die kein Berberin vorstellen. Insgesamt lagen 18.2 g an rohem Berberinjodid vor. Davon kommen in Abzug 0.43 g tertiäre Phenolbasen, das sind 0.58 g in Form der quartären Jodide, ferner 0.045 g Tetrahydro-palmin, was 0.06 g Palminjodid vorstellt, 0.11 g nicht dehydrierbare Basen, d. s. ca. 0.15 g Jodide und schließlich eine nicht aufgeklärte Fraktion von 0.09 g Base, also etwa 0.12 g Jodid. Daher bleiben 17.29 g als Berberinjodid zurück. Die Überführung dieses Salzes in Tetrahydroberberin müßte bei völlig quantitativen Verlauf dieser Reaktion 12.66 g an Tetrahydroberberin liefern. Die tatsächlich gefundenen 10.73 g entsprechen einer Ausbeute von 84.8%. Man kann daher annehmen, daß die von uns untersuchte Probe der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* 9.3% an Berberin gerechnet als Berberinhydroxyd enthielt.

Wie vorstehend gezeigt wurde, gelang die Abtrennung der quartären Phenolbasen aus dem Gemisch der gefällten Jodide durch Behandeln mit einer wässrigen Lösung von Jodkalium und Ätzkali, wodurch die quartären Phenolbasen mit brauner Farbe in Lösung gingen. Diese wässrige Lösung wurde sogleich mit verdünnter Salzsäure, die etwas Schwefeldioxyd enthielt, versetzt, wobei eine gelbbraune Fällung entstand, die nach längerem Stehen kristallinisch wurde. Sie wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Sie wog 3.2 g.

Diese Fällung wurde in heißem Wasser gelöst, mit Zinkstaub, verdünnter Schwefelsäure und Essigsäure versetzt und so lange gekocht, bis die Lösung farblos geworden war. Nun wurde heiß filtriert, der Zinkstaub mit siedendem essigsäurehaltigem Wasser nachgewaschen und das Filtrat so lange mit reinem Kochsalz versetzt, bis die Lösung gesättigt war. Hierauf wurde bei 0° einen Tag stehen gelassen. Die hierbei erhaltene Fällung von Chlorhydraten wurde abgesaugt und mit Kochsalzlösung nachgewaschen. Im saueren Filtrat, welches Zinksalze enthielt, waren noch basische Stoffe gelöst. Es wurde mit Ammoniak versetzt, bis die entstandene Fällung von Zinkhydroxyd gerade gelöst war. Zur Abbindung des überschüssigen Ammoniaks wurde ein rascher Strom von Kohlendioxyd eingeleitet. Dann wurde mit Chloroform völlig ausgezogen. Das durch Kochsalz ausgeschiedene Chlorhydrat wurde in heißem Wasser gelöst, die Lösung abkühlen gelassen, mit Natriumcarbonat versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösungen wurden vereinigt und abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wurde in heißem Methyl-

alkohol gelöst. Beim Kratzen schieden sich bald Kristalle aus, deren Abscheidung durch Stehenlassen bei 0° noch vermehrt wurde. Der von der Mutterlauge getrennte Niederschlag wog 1.81 g und schmolz bei 214—215°. Das Gemisch dieser Verbindung mit Tetrahydro-jatrorrhizin (Fp. 215—216°) schmolz bei 214.5 bis 215.5°. Auch der Methoxylwert stimmte auf Tetrahydro-jatrorrhizin.

2.162 mg Substanz gaben 4.436 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

Ber. für $C_{20}H_{23}O_4N$: CH_3O 27.28%.

Gef.: CH_3O 27.12%.

Die erhaltene Mutterlauge wurde auf ein kleines Volumen gebracht und stehen gelassen und hiedurch eine neuerliche Abscheidung von Tetrahydro-jatrorrhizin erzielt. Die Ausbeute war 0.19 g. Die Verbindung war bereits weniger rein; sie schmolz bei 209—211° und im Gemisch mit Tetrahydro-jatrorrhizin bei 212 bis 214°.

Die Mutterlauge dieser Fraktion wurde mit reichlich Äther versetzt und durch mehrfaches Ausschütteln mit Wasser der Hauptteil des Methylalkohols entfernt. Der nach dem Vertreiben des Äthers erhaltene Rückstand wurde aus wenig Methylalkohol bei 0° kristallisieren gelassen. Nach einigen Tagen schieden sich Kriställchen aus, die schon nach ihrem Aussehen vom Tetrahydro-jatrorrhizin verschieden waren. Sie wogen 0.03 g und schmolzen bei 198—206° und gaben mit Tetrahydro-jatrorrhizin eine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Durch ungestörtes Kristallisieren aus wenig Methylalkohol wurde der Schmelzpunkt auf 220—222° erhöht. Die Menge dieser Base betrug 0.015 g. Es liegt Tetrahydro-columbamin vor, da das Gemisch beider Stoffe bei 221—223° schmolz (Vakuum-Schmelzpunkt). Das Gemisch der reinen Base mit Tetrahydro-jatrorrhizin zeigt eine starke Herabsetzung des Schmelzpunktes. Die Methoxylbestimmung stimmt auf Tetrahydro-columbamin.

2.205 mg Substanz gaben 4.545 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

Ber. für $C_{20}H_{23}O_4N$: CH_3O 27.28%.

Gef.: CH_3O 27.24%.

Die zum Schluß erhaltene Mutterlauge wurde eingedampft. Der Rückstand wog 0.17 g. Alle Lösungsversuche, aus dieser Fraktion eine neue Verbindung auszuscheiden, waren erfolglos. Nun wurde im Hochvakuum destilliert, da wir feststellen konnten, daß Verbindungen von der Art des Tetrahydro-jatrorrhizins bei 0.005 mm und 230° Luftbad ohne wesentliche Zersetzung im Röhrchen übergangen. Bei 0.003 mm und 240° destillierte 0.1 g über, während der Rest als schwerer flüchtige Substanz zurückblieb. Wahrscheinlich liegt hier ein Basengemisch vor, das mehr als eine freie Hydroxylgruppe enthält. Das Destillat wurde in Äther gelöst und die Phenolbasen durch Ausschütteln mit verdünnter Kalilauge ausgezogen. Die alkalischen Auszüge wurden

angesäuert, mit Natriumkarbonat alkalisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Das erhaltene Basengemisch wurde aus wenig Methylalkohol kristallisieren gelassen, wobei ein wenig Tetrahydrojatrorrhizin ausfiel. Der durch Verdampfen des Methylalkohols erhaltene Rückstand gab ein schwer lösliches Chlorhydrat, aus dem zunächst die rohe freie Base und daraus durch Umlösen aus Äther eine kleine Menge (0.007 g) einer bei 165° schmelzenden Verbindung erhalten wurde. Dieser Stoff ist identisch mit Tetrahydroberberubin, das bei 167° schmilzt. Das Gemisch beider Verbindungen gab keine Schmelzpunktsdepression.

Aus dem mit Alkali gewaschenen Äther konnte noch eine Spur von Tetrahydro-palmatin isoliert werden.

Wenn man bedenkt, daß in dem bereits mit Lauge behandelten Berberinjodid noch 0.58 g quartäre Phenolbasen enthalten waren, berechnet sich die Gesamtausbeute an diesen Stoffen als Jodide zu 3.78 g; berechnet auf freies Basenhydroxyd liegen demnach 2.89 g vor, das sind 2.03% der verwendeten Wurzelrinde.

Über Phenolbasen der Angosturarinde: Synthese des Galipolins

Von

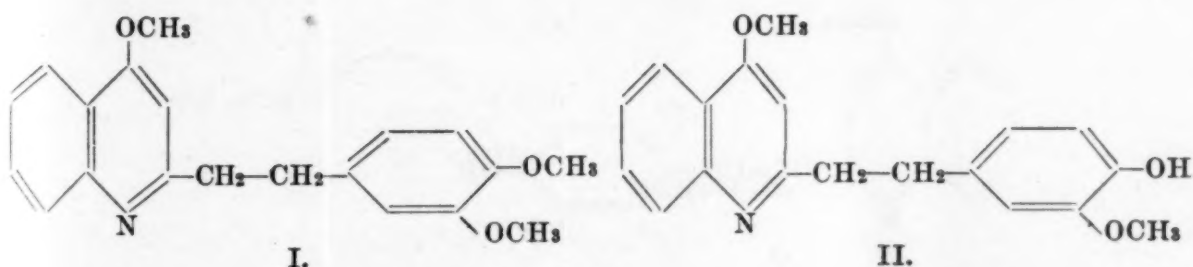
Ernst Späth, wirkl. M. d. Akad. d. Wissensch., und Georg Papaioanou

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1929)

Die beiden Hauptbasen der Angosturarinde, das Cusparin und das Galipin, haben wir¹ vor einigen Jahren aufgeklärt und synthetisch dargestellt. Daß die Abscheidung dieser Basen namentlich den früheren Bearbeitern dieses Gebietes einige Schwierigkeiten bereitete, war verständlich, weil neben diesen Stoffen noch beträchtliche Mengen anderer Basen in dieser Droge vorhanden sind. Schon Vorversuche mit kleinen Mengen dieses Pflanzmaterials zeigten uns, daß als Begleitstoffe des Cuparins und des Galipins stickstoffhaltige, sehr schwach basische Verbindungen auftreten, über die wir demnächst berichten werden. Zur Darstellung dieser Stoffe haben wir eine größere Menge Angosturarinde (16 kg) mit Alkohol extrahiert und den erhaltenen Auszug auf seine basischen Produkte näher geprüft. Die Gesamtbasen wurden in Phenol- und Nicht-phenolbasen getrennt und die letzteren noch in stärkere und schwächere Basen zerlegt.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist eine der Phenolbasen, die aus dem Gemisch dieser Verbindungen rein abgeschieden werden konnte. Sie schmolz bei 193° und enthielt zwei Methoxylgruppen. Ihre Laugelöslichkeit wies auf die Anwesenheit mindestens einer phenolischen Hydroxylgruppe hin. Die Methylierung mit Diazomethan lieferte Galipin (Formel I). Diese Tatsache und der phenolische Charakter der Base veranlaßten

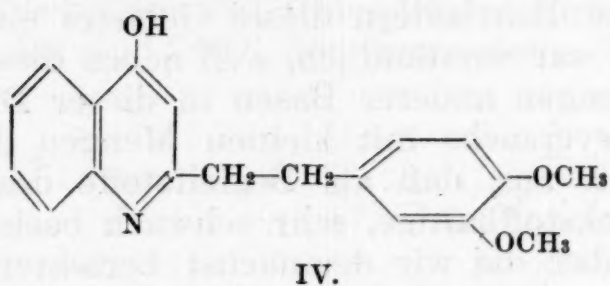
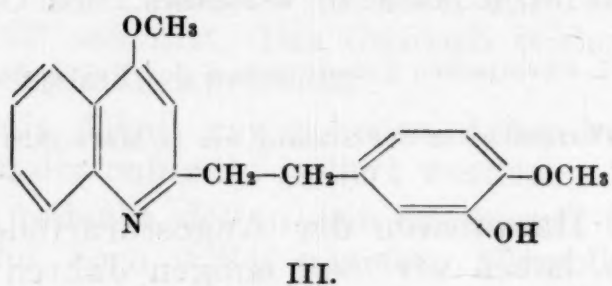


uns, diese Verbindung Galipolin zu nennen. Die Prägung dieser Bezeichnung erscheint gerechtfertigt, weil der auf Grund der

¹ Späth und Brunner, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 1243; Späth und Eberstaller, Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 1687.

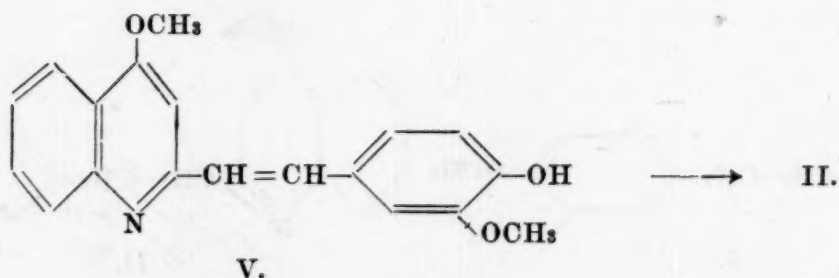
Nomenklatur sich ergebende Ausdruck zu kompliziert ausfällt. Das Galipolin besitzt wegen der mitgeteilten Ergebnisse eine der Konstitutionen II, III oder IV.

Man hätte zur Aufklärung des Galipolins diese Base äthylisieren und durch die Untersuchung der Oxydationsprodukte die Stellung der freien phenolischen Hydroxylgruppe ermitteln



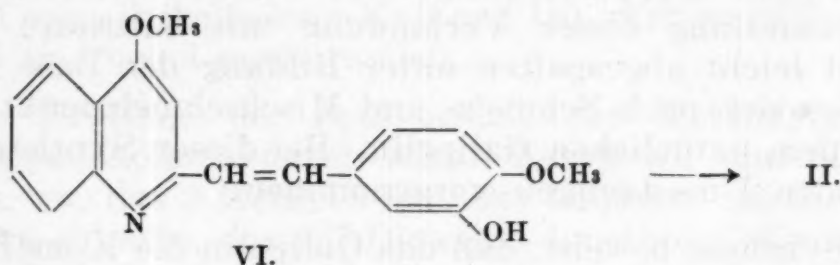
können. Hierzu reichte aber das vorhandene Material nicht aus. Daher wurden zweckmäßiger die drei Basen II bis IV synthetisch dargestellt und mit dem Galipolin verglichen.

Die Synthese der Basen II und III verlief ziemlich leicht, die Gewinnung der Base IV bereitete einige Schwierigkeiten. Zur Darstellung der Base II wurde zunächst 2-Methyl-4-methoxychinolin mit Vanillin bei Anwesenheit von wasserfreiem Zinkchlorid kondensiert, wobei eine gelbliche, bei 210° schmelzende Verbindung von der Formel V in ziemlich guter Ausbeute erhalten wurde. Die Salze dieser Base waren intensiv orangefarbig.



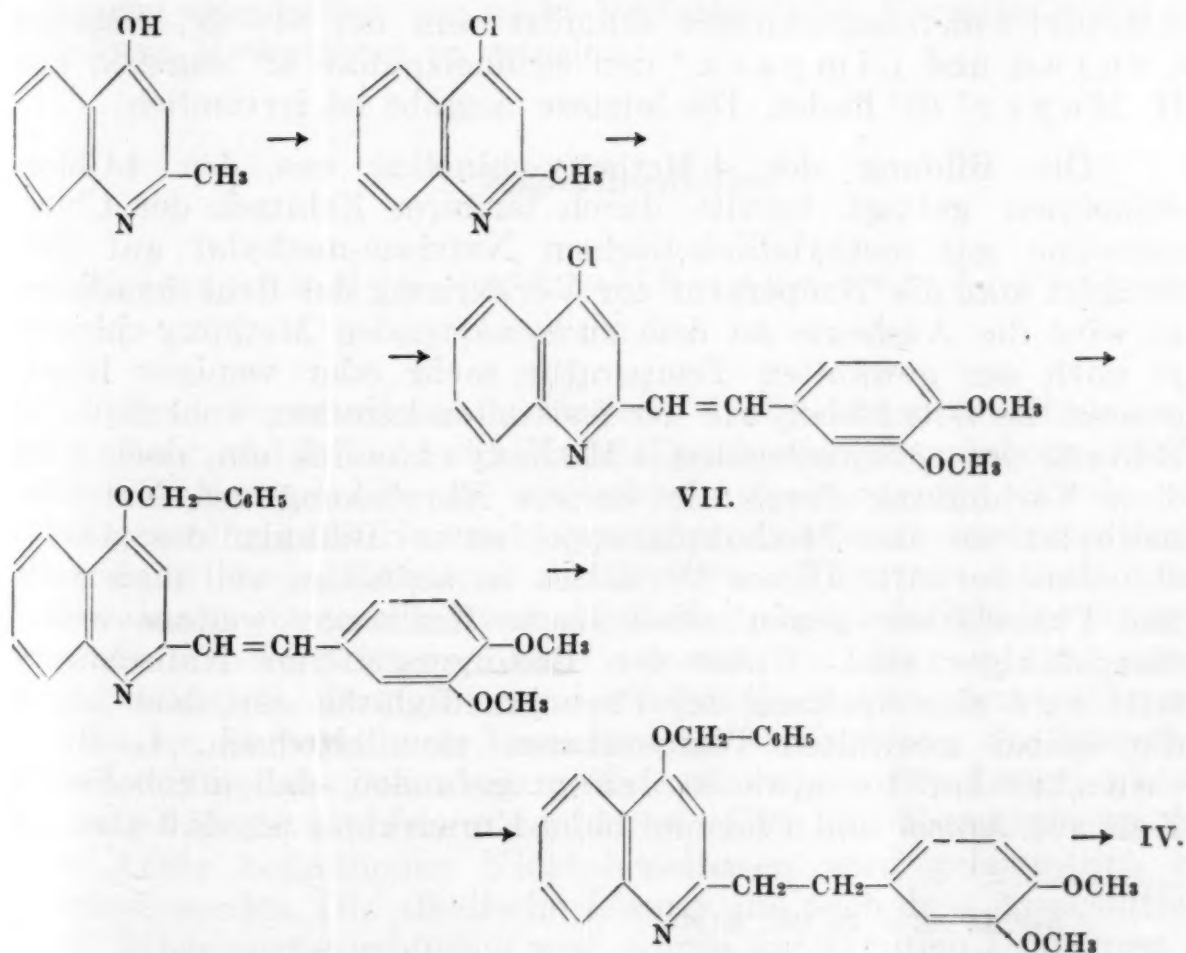
Durch katalytische Reduktion mit Palladium-Tierkohle wurde dieser Stoff glatt in die bei 186—187° schmelzende Base der Formel II übergeführt. Dieselbe ist farblos und gibt farblose Salze. Sie ist, wie der Misch-Schmelzpunkt zeigt, mit dem Galipolin nicht identisch.

Ganz analog wurde die Verbindung VI dargestellt und in Form von gelben Blättchen vom Vakuummelzpunkt 268° erhalten.



Auch diese Base gibt orangegelbe Salze. Bei der katalytischen Reduktion entsteht die bei 147—148° schmelzende Verbindung III, die, wie schon der Schmelzpunkt zeigt, mit Galipolin nicht identisch ist.

Zur Synthese der Verbindung IV wurde zuerst die Kondensation von 2-Methyl-4-oxychinolin mit Veratrumaldehyd versucht, doch konnte bei 105° die gewünschte Umsetzung nicht erzielt werden. Schließlich führte der folgende Weg zu einem guten Ergebnis. 2-Methyl-4-oxychinolin wurde durch Phosphorpentachlorid in 2-Methyl-4-chlorchinolin umgewandelt. Diese Verbindung ist



mit Veratrumaldehyd kondensierbar unter Bildung der Verbindung VII, die einen gelben, bei 144—145° schmelzenden Stoff vor-

stellt. In dieser Base konnte das Chloratom durch den Rest $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-}$ ausgetauscht werden. Wenn man mit Wasserstoff bei Anwesenheit von Palladium-Tierkohle schüttelt, werden an die aliphatische Doppelbindung zwei Wasserstoffatome addiert. Durch Behandlung dieser Verbindung mit Salzsäure wird der Benzylrest leicht abgespalten unter Bildung der Base IV. Diese Base erwies sich nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem natürlichen Galipolin. Bei dieser Synthese wurden die folgenden Umsetzungen vorgenommen:

Die Synthese beweist, daß das Galipolin die Konstitution IV besitzt.

Betreffs der Eigenschaften einiger verwendeter Stoffe ergaben sich Abweichungen von den Angaben anderer Autoren. Das von Conrad und Limpach² zuerst dargestellte 2-Methyl-4-oxy-chinolin schmilzt nicht, wie diese Autoren angeben, bei 230—231°, sondern bei 241—242°, wenn man es vollständig reinigt. Für das von denselben Chemikern gewonnene 2-Methyl-4-chlor-chinolin³ wird der Schmelzpunkt 42—43° angegeben. Diese Angabe bezieht sich vielleicht auf ein Hydrat dieses Chlor-chinolins. Wenn man dasselbe im Vakuum destilliert, so bleibt es längere Zeit ölig und erstarrt schließlich bei Abschluß von Feuchtigkeit zu Kristallen, die bei 25—26° schmelzen. Das 2-Methyl-4-methoxy-chinolin schmilzt rein bei 84—85°, während Conrad und Limpach⁴ den Schmelzpunkt 82° angeben und H. Meyer⁵ 62° findet. Die letztere Angabe ist irrtümlich.

Die Bildung der 4-Methoxy-chinoline aus den 4-Chlor-chinolinen gelingt bereits durch längeres Erhitzen der Chlor-chinoline mit methylalkoholischem Natrium-methylat auf 100°. Steigert man die Temperatur zur Verkürzung der Reaktionsdauer, so wird die Ausbeute an dem zu erwartenden Methoxy-chinolin je nach der gewählten Temperatur mehr oder weniger herabgesetzt. Es tritt hierbei, wie wir feststellen konnten, wohl zunächst Bildung des entsprechenden 4-Methoxy-chinolins ein, doch wird diese Verbindung durch die weitere Einwirkung von Natrium-methylat an der Methoxylgruppe unter Bildung des 4-Oxy-chinolins verseift. Dieses Verhalten ist auffällig, weil man weiß, daß Phenoläther gegen alkoholische Kalilauge weitaus widerstandsfähiger sind. Unter den Bedingungen der Kalischmelze tritt wohl eine Spaltung der Phenol-methyläther ein, doch liegen die hierbei gewählten Temperaturen ziemlich hoch. L. Bouveault⁶ hat vor etwa 30 Jahren gefunden, daß alkoholisches Kali auf Anisol und Phenetol ohne Einwirkung ist, daß aber die

² Ber. D. ch. G. 20, 1887, S. 947.

³ Ber. D. ch. G. 20, 1887, S. 952.

⁴ Ber. D. ch. G. 20, 1887, S. 954.

⁵ Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 989, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 115, 1906, S. 989.

⁶ Bull. soc. chim. (3) 19, 1898, S. 75.

Äther mehrwertiger Phenole durch dieses Mittel verseift werden. 1901 haben Störmer und Kahlert⁷ mitgeteilt, daß bei genügend hoher Temperatur alle Phenoläther durch Kaliumalkoholat verseift werden. So wird das Phenetol durch 15stündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180—200° zu 20%, das Anisol zu 11.6% in Phenol umgewandelt.

Zur Prüfung der Spaltbarkeit der Methoxylgruppe von 4-Methoxy-chinolin durch Alkali haben wir eine Reihe dieser Stoffe, u. zw. das 2-Methyl-4-methoxy-chinolin, das 2,6-Dimethyl-4-methoxy-chinolin, das 2,7-Dimethyl-4-methoxy-chinolin und das 2,8-Dimethyl-4-methoxy-chinolin, mit methylalkoholischem Natriummethylat durch 7—8 Stunden auf 150—155° im Einschlußrohr erhitzt und in allen Fällen sehr weitgehende oder vollständige Überführung der 4-Methoxy-chinoline in die zugehörigen 4-Oxy-chinoline beobachten können. In der vorliegenden Arbeit haben wir nur die Aufspaltung des 2-Methyl-4-methoxy-chinolins näher beschrieben. Diese Verbindung wurde durch 7½stündiges Erhitzen mit Natriummethylat auf 150—155° zu 99% in 2-Methyl-4-oxy-chinolin umgewandelt.

Diese Fälle von besonders leichter Verseifbarkeit der Methyläther von Oxychinolinen legen nahe, bei der Darstellung von Methoxy-chinolinen aus Chlorchinolinen mäßige Reaktionstemperaturen einzuhalten, um nicht Verluste durch Verseifung der gebildeten Methyläther zu erleiden.

Experimentelles.

Gewinnung des Galipolins aus der Angosturarinde.

Zur Verarbeitung gelangten 16 kg Angosturarinde von Caesar und Loretz in Halle. Durch eine pharmakognostische Untersuchung wurde sie als echte Angosturarinde (Rinde von *Galipea officinalis* Hancock) bestimmt. Die fein gemahlene Rinde wurde in einem Extraktor durch etwa 8 Tage mit Äthylalkohol ausgezogen. Der noch etwas Alkohol enthaltende flüssige Auszug wurde mit 2 l 20%iger Lauge versetzt und dann mit 4 l Äther ausgeschüttelt. Dampft man den alkoholischen Auszug völlig zur Trockene, so bereitet es besondere Schwierigkeiten, die basischen Bestandteile aus dem Auszug herauszuholen. Die Lauge scheint harzige Stoffe in Lösung zu halten. Über die Verarbeitung der im Äther befindlichen Nichtphenolbasen wird gelegentlich berichtet werden. Die alkalische Lösung, die nach dem Ausschütteln mit Äther zurückgeblieben war, wurde unter gutem Umrühren in überschüssige 5%ige Salzsäure eingetragen, wobei ein dunkles

⁷ Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 1812.

Harz zur Abscheidung gelangte. Diese Abscheidung wurde mehrfach mit Wasser ausgekocht und die gesamten Auszüge vereinigt. Diese Lösung wurde zuerst mit Chloroform ausgezogen. Die abgetrennte wässrige Lösung wurde mit Soda alkalisch gemacht, der gebildete Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt. Der beim Abdestillieren des Chloroforms verbleibende Rückstand wurde mit wenig 5%iger Lauge erwärmt, die ungelösten Bestandteile abgetrennt und durch Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung eine Fällung im Gewichte von 3 g abgeschieden. Sie wurde in wenig Chloroform gelöst und die Lösung auf reine Watte tropfen gelassen. Nach dem völligen Verdunsten des Chloroforms wurde die Watte in einem Soxhlet-apparat mit absolutem Äther ausgezogen. Im ätherischen Auszug schied sich im Laufe der Zeit eine bräunlichweiße Kristallmasse aus, die nach dem Entfernen der Mutterlauge aus Wasser umgelöst wurde. Hierbei wurden farblose Kristalle erhalten, die im Vakuum bei 193° schmolzen. Die Methoxylbestimmung beweist die Anwesenheit von 2 Methoxylgruppen.

0.0505 g Substanz gaben 0.0761 g AgJ (Zeisel).

Ber. für $C_{19}H_{19}O_3N$: CH_3O 20.06 %.

Gef.: CH_3O 19.91 %.

Bei der Methylierung dieser Base, die wir Galipolin nennen, entstand Galipin.

0.1 g Galipolin wurde in 5 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst und mit ätherischem Diazomethan, das aus 2 cm³ Nitroso-methylurethan bereitet worden war, versetzt. Nach 24 stündigem Stehen wurden die leichtflüchtigen Stoffe entfernt und der erhaltene Rückstand mit 5%iger Lauge und Äther geschüttelt. Die Phenolbase blieb bei dieser Behandlung in der Hauptsache in der wässrigen Lösung, während die vollkommen methylierte Base im Äther vorhanden war. Die ätherische Lösung gab beim Abdestillieren ein amorphes Produkt, das aus Ligroin kristallisierte. Der Schmelzpunkt der im Vakuum getrockneten Kristalle lag bei 110°, der Mischschmelzpunkt mit einem bei 112° schmelzenden natürlichen Galipin bei 110–111°. Dieser Befund und die Methoxylbestimmung beweisen, daß das Galipolin ein Galipin ist, bei dem eine der drei Methoxylgruppen als Hydroxylrest vorliegt.

2 - [β - (4' - Oxy - 3' - methoxyphenyl) äthyl] -
4 - methoxy - chinolin.

Zur Darstellung dieser Base wurde vorerst 2-Methyl-4-methoxy-chinolin mit Vanillin kondensiert.

1.73 g 2-Methyl-4-methoxy-chinolin wurden mit 1.52 g Vanillin und 0.9 g gepulvertem wasserfreiem Chlorzink in einer

Eprouvette 6 Stunden auf 108—110° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in heißer, verdünnter Salzsäure gelöst. Die filtrierte Lösung gab beim Abkühlen und Versetzen mit konzentrierter Salzsäure eine kristallinische, orangegelbe Fällung. Sie wog 1.45 g und stellte das Chlorhydrat des gewünschten Kondensationsproduktes dar. Zur Gewinnung der freien Base wurde das Salz in heißem Wasser gelöst. Beim Versetzen mit Pyridin trat anfangs Trübung, bald aber kristallinische Ausscheidung ein. Fällt man die heiße Lösung mit Soda, so bekommt man dunkle Fällungen, die Substanzverluste bedingen. Die durch Pyridin erhaltene Fällung ist bereits sehr rein. Durch Lösen in heißem Chloroform, Versetzen mit Alkohol und Vertreiben der Hauptmenge des Chloroforms erhält man eine gelbe Kristallmasse, die im Vakuumröhrchen bei 210—211° schmolz. Diese Base ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich. Mit Säuren gibt sie intensiv orange-farbige Salze.

0.0827 g Substanz gaben 0.1260 g AgJ (Zeisel).

3.965 mg „ „ 10.730 mg CO₂ und 1.905 mg H₂O (Pregl).

Ber. für C₁₉H₁₇O₃N = C₁₇H₁₁ON(CH₃O)₂: CH₃O 20.20 %.

Gef.: CH₃O 20.13 %.

Ber.: C 74.23, H 5.58 %.

Gef.: C 73.80, H 5.38 %.

Die Hydrierung dieser Base mit Wasserstoff bei Anwesenheit von Palladium-Tierkohle verlief recht glatt.

0.4 g der ungesättigten Base wurden mit 10 cm³ 50%iger wässriger Essigsäure, 0.2 g Tierkohle und 1 cm³ einer Palladiumchlorürlösung, die 0.05 g Palladium enthielt, so lange mit Wasserstoff unter Druck geschüttelt, bis die gelbe Lösung des Salzes farblos geworden war. Dann wurde von der Tierkohle filtriert, mit heißer verdünnter Essigsäure gewaschen und die vereinigten Filtrate mit Sodalösung gefällt. Die bald kristallinisch werdende Fällung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Sie wog 0.38 g und schmolz bei 185°. Nach dem Umlösen aus wässrigem Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 186—187°.

0.0438 g Substanz gaben 0.0658 g AgJ (Zeisel).

4.240 mg „ „ 11.430 mg CO₂ und 2.290 mg H₂O.

Ber. für C₁₉H₁₉O₃N: CH₃O 20.07, C 73.75, H 6.20 %.

Gef.: CH₃O 19.85, C 73.52, H 6.04 %.

Diese synthetische Base war mit dem Galipolin nicht identisch, da das Gemisch beider Basen eine deutliche Schmelzpunktsdepression zeigte.

2 - [β - 3' - (Oxy - 4' - methoxy - phenyl) äthyl] -
4 - methoxy - chinolin.

Die dieser Base entsprechende ungesättigte Verbindung wurde durch Kondensation von 2-Methyl-4-methoxy-chinolin in ziemlich glatter Reaktion erhalten.

1.73 g 2-Methyl-4-methoxy-chinolin, 1.53 g Isovanillin und 0.8 g wasserfreies, gepulvertes Zinkchlorid wurden durch $6\frac{1}{4}$ Stunden auf 108—110° erhitzt. Das in verdünnter heißer Salzsäure gelöste Reaktionsprodukt gab beim Erkalten und Versetzen mit Salzsäure 1.4 g einer orangegelben Fällung, die durch Lösen in heißem Wasser und Versetzen mit Pyridin die bei 264—265° schmelzende, bereits ziemlich reine ungesättigte Base lieferte. Durch Umlösen aus Chloroform-Äthylalkohol wurden gelbe Kristalle erhalten, welche im Vakuumröhrchen bei 267—268° schmolzen.

0.0789 g Substanz gaben 0.1200 g AgJ (Zeisel).

4.565 mg „ „ 12.320 mg CO₂ und 2.330 mg H₂O (Pregl).

Ber. für C₁₉H₁₇O₃N = C₁₇H₁₁ON(CH₃O)₂: CH₃O 20.20%.

Gef.: CH₃O 20.10%.

Ber.: C 74.23, H 5.58%.

Gef.: C 73.61, H 5.71%.

Die Hydrierung dieser Verbindung erfolgte in der gleichen Weise wie beim früheren Versuch und gab in fast quantitativer Ausbeute das gesuchte Produkt. Die rohe Base schmolz bei 144 bis 145°. Durch Umlösen aus wässerigem Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 147—148°. Die Base ist farblos und gibt farblose Salze.

4.045 mg Substanz gaben 10.940 mg CO₂ und 2.170 mg H₂O (Pregl).

0.0711 g „ „ 0.1084 g AgJ (Zeisel).

Ber. für C₁₉H₁₉O₃N: C 73.75, H 6.20, CH₃O 20.06%.

Gef.: C 73.76, H 6.00, CH₃O 20.15%.

Erwartungsgemäß gibt die erhaltene Verbindung beim Behandeln mit Diazomethan Galipin, das durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt sicher erkannt werden konnte. Dagegen war die Base, wie schon der Schmelzpunkt zeigt, in keiner Weise identisch mit dem natürlichen Galipolin.

Synthese des Galipolins. 2 - [β - (3', 4' - Dimethoxy -
phenyl) äthyl] - 4 - oxychinolin.

Hiezu wurde 2-Methyl-4-chlor-chinolin mit Veratrumaldehyd kondensiert, das Chloratom durch den Rest C₆H₅ —

CH_2O — ersetzt und nach der Hydrierung der Benzylrest abgespalten.

1.95 g 2-Methyl-4-chlor-chinolin wurden mit 1.87 g Veratrumaldehyd und 1.2 g wasserfreiem gepulvertem Zinkchlorid $1\frac{1}{4}$ Stunden auf 120° erhitzt. Das mit Sodalösung behandelte Reaktionsprodukt wurde durch öfteres Ausziehen mit Chloroform in Lösung gebracht. Der durch Abdestillieren des Chloroforms erhaltene Rückstand wurde zunächst kürzere Zeit auf $190\text{--}200^\circ$ bei 1 mm erhitzt, wobei ein leichter flüchtiges Produkt überging, das aus einem Gemisch der Ausgangsstoffe bestand. Der Rückstand wurde in Methylalkohol gelöst und nach dem Versetzen mit reichlich Äther mit Wasser und dann mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Der nach dem Vertreiben des Äthers bleibende Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert. Nach Abtrennung eines kleinen Vorlaufes ging die Hauptmenge bei 0.002 mm und 300° Luftbadtemperatur ohne Zersetzung über. Das Destillat wurde in warmem Äther gelöst und die auf ein kleines Volumen gebrachte Lösung einige Tage bei 0° stehen gelassen. Die hierbei ausgeschiedenen Kristalle schmolzen bei $143\text{--}144^\circ$, waren bereits ziemlich rein und wogen 1.4 g. Umlösen aus Äther erhöhte den Schmelzpunkt auf $144\text{--}145^\circ$. Die Verbindung bildet gelbe Kristalle, welche in Methylalkohol und Äther ziemlich schwer löslich sind. Sie hat nur schwach basischen Charakter, da im Pyridinkern ein Chloratom sitzt. Immerhin erhält man aus der alkoholisch salzsauerer Lösung ein orangefarbiges Chlorhydrat.

4.760 mg Substanz gaben 12.110 mg CO_2 und 2.270 mg H_2O (Pregl).

0.0748 g " " 0.1063 g AgJ (Zeisel).

0.1501 g " " 0.0667 g AgJ (Carius).

Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$: C 70.02, 4.96, H 5.54, CH_3O 19.05, Cl 10.89%.

Gef.: C 69.38, H 5.34, CH_3O 18.78, Cl 10.99%.

Der Ersatz des Chloratoms dieser Verbindung gegen den Benzyloxyrest verläuft ohne besondere Schwierigkeiten.

1.1 g der chlorhaltigen Base wurden mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 10 g reinem Benzylalkohol im Einschlußrohr 18 Stunden auf 100° erhitzt. Das mit Wasser versetzte Reaktionsprodukt wurde erwärmt, bis Auflösung der festen Teile erzielt wurde und das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde nun mit 20prozentiger Salzsäure in einer Flasche mehrere Stunden geschüttelt. Hierbei fiel ein roter Niederschlag aus, der das Chlorhydrat der Benzylbase vorstellte. Aus der Lösung dieses Salzes in warmem Wasser wurde durch Soda die freie Base gefällt. Sie wurde mit viel Äther ausgeschüttelt. Die eingeeengte ätherische Lösung gab eine orangefarbige kristallinische Ausscheidung, welche die Benzylbase in fast reinem Zustand vorstellte. Sie schmolz bei $138\text{--}139^\circ$. Beim neuerlichen Umlösen wird der Schmelzpunkt nicht mehr geändert. Die Ausbeute

war 1.1 g. Daß die erhaltene Base nicht etwa die unveränderte ähnlich schmelzende Chlorbase vorstellt, war daraus ersichtlich, daß das Gemisch beider Stoffe eine deutliche Schmelzpunktdepression aufwies.

4.105 mg Substanz gaben 11.890 mg CO₂ und 2.240 mg H₂O (Pregl).

0.0489 g " " 0.0587 g AgJ (Zeisel).

Ber. für C₂₆H₂₃O₃N: C 78.55, H 5.84, CH₃O 15.48 %.

Gef.: C 78.99, H 6.11, CH₃O 15.86 %.

Diese Verbindung wurde nun katalytisch hydriert.

0.2 g der freien Base wurden mit 0.18 g 6prozentiger Palladium-Tierkohle, 8 cm³ Äthylalkohol und 4 cm³ 50prozentiger Essigsäure mit Wasserstoff unter Druck geschüttelt. Es wurde so lange hydriert, bis die gelblich-rote Lösung farblos geworden war. Die alkoholisch-essigsäure Lösung wurde nun von der Palladium-Tierkohle abfiltriert, mit heißem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat nach dem Versetzen mit etwas Wasser auf 5 cm³ eingengt. Nun wurden 10 cm³ 10prozentiger Salzsäure hinzugefügt und etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Hierdurch werden die letzten Reste des bereits teilweise gespaltenen Benzyläthers verseift. Wenn man nun die Lösung mit Soda versetzt, so fällt ein weißer Niederschlag aus, der im Vakuumrohr bei 193° schmilzt und dessen Schmelzpunkt durch Umlösen nicht mehr geändert wird.

4.400 mg Substanz gaben 11.955 mg CO₂ und 2.350 mg H₂O (Pregl).

1.513 mg " " 2.322 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

Ber. für C₁₉H₁₉O₃N: C 73.75, H 6.20, CH₃O 20.06 %.

Gef.: C 74.10, H 5.98, CH₃O 20.28 %.

Diese Base stellt synthetisches Galipolin vor. Das Gemisch dieses Stoffes mit natürlichem Galipolin schmolz gleichfalls bei 193°.

Spaltung des 2-Methyl-4-methoxy-chinolins durch Natriummethylat.

Das Methoxychinaldin wurde aus 2-Methyl-4-oxychinolin über das entsprechende Chlorchinolin gemäß den Arbeiten von Conrad und Limpach dargestellt. Hierbei wurden einige Abweichungen von den Angaben dieser Autoren beobachtet.

Für das 2-Methyl-4-oxy-chinolin geben Conrad und Limpach den Schmelzpunkt 230—231° an. Wir konnten konstatieren, daß der Vakuumschmelzpunkt dieser Verbindung auf 241—242° steigt, wenn man sie im Hochvakuum sublimiert und aus heißem Wasser umlöst.

Für das 2-Methyl-4-chlor-chinolin, das Conrad und Limpach aus 2-Methyl-4-oxy-chinolin durch Einwirkung von Phos-

phoroxychlorid darstellen, finden diese Autoren den Schmelzpunkt 42—43°. Tatsächlich erhält man auch Kristalle, wenn man rohes 4-Chlorchinaldin mit Wasserdampf destilliert und das Destillat einige Zeit stehen läßt. Versucht man diese Kristalle im Vakuum über Schwefelsäure zu trocknen, so zerfließen sie unter Abgabe von Kristallwasser. Reines wasserfreies 2-Methyl-4-chlorchinolin gewinnt man, wenn man das rohe Produkt bei 1 mm langsam destilliert. Bleibt das erhaltene Öl geschützt vor Feuchtigkeit einige Zeit bei 0°, so erstarrt die Verbindung und schmilzt bei 23—24°. Schmilzt man die Verbindung bis auf einen kleinen Rest und läßt sie partiell kristallisieren, so steigt der Schmelzpunkt auf 25—26° und bleibt nun konstant. Die Angabe von Conrad und Limpach muß daher korrigiert werden.

Ebenso sind Unklarheiten betreffs des Schmelzpunktes des aus der Chlorverbindung gewonnenen 2-Methyl-4-methoxy-chinolins. Conrad und Limpach finden 82°, während H. Meyer für die aus Äther erhaltene Verbindung 63—65°, für die aus Wasser kristallisierte Base 62° angibt. Meyer hält das letztere Produkt für rein, da die Methoxylbestimmung den richtigen Wert liefert. Er meint, daß die Angabe von Conrad und Limpach durch einen Druckfehler bedingt sein könnte.

Wir haben entsprechend den Angaben von Conrad und Limpach 2-Methyl-4-chlorchinolin mit einer Lösung von Natrium in reinem Methylalkohol umgesetzt. Bereits das bei mäßiger Temperatur und 1 mm destillierte Rohprodukt schmolz bei 79 bis 81°. Durch Umlösen aus Petroläther wurde der Schmelzpunkt auf 84—85° erhöht und blieb bei dieser Temperatur konstant. Die Angabe von Conrad und Limpach stimmt daher ungefähr, dagegen ist die andere Angabe unrichtig.

Durch Erhitzen des 2-Methyl-4-methoxy-chinolins mit methylalkoholischem Natriumethylat auf 150—155° wird die Methoxylgruppe aufgespalten.

0.5 g 2-Methyl-4-methoxy-chinolin wurden mit einer Lösung von 1 g Natrium in 15 cm³ Methylalkohol im Einschlußrohr 7½ Stunden auf 150—155° erhitzt. Das mit Wasser versetzte Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung von Spuren beigemengten 2-Methyl-4-oxy-chinolins mehrmals mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine geringe Menge eines Öles, das bei 1 mm übergetrieben wurde. Es erstarrte sogleich, erwies sich nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt als unverändertes 2-Methyl-4-methoxy-chinolin und wog 0.006 g. Man kann demnach annehmen, daß etwa 99% des Ausgangsmaterials verseift worden war. Die alkalische wässrige Lösung wurde mit Salzsäure schwach sauer gemacht und dann durch Hinzufügen von Natriumcarbonat gegen Methylorange schwach alkalisiert. Nun wurde in einem gut wirkenden Extraktionsapparat einige Tage mit Äther völlig erschöpft. Der er-

haltene Auszug wurde bei 1 mm sublimiert, wobei 0.431 g einer bei 239–240° schmelzenden Verbindung erhalten wurden. Nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt lag unzweifelhaft 2-Methyl-4-oxy-chinolin in reinem Zustand vor.

In ganz ähnlicher Weise und mit demselben Ergebnis wurde auch die Spaltung des 2,6-Dimethyl-4-methoxy-chinolins, des 2,7-Dimethyl-4-methoxy-chinolins und des 2,8-Dimethyl-4-methoxy-chinolins untersucht. Die Mitteilung der Eigenschaften der hiebei erhaltenen Präparate wird unterlassen.

Studien über α -Brom- und Oxyaldehyde

(IV. Mitteilung)

 α -Oxy-*n*-butyraldehyd, α -Oxy-*i*-butyraldehyd,
Glykolaldehyd

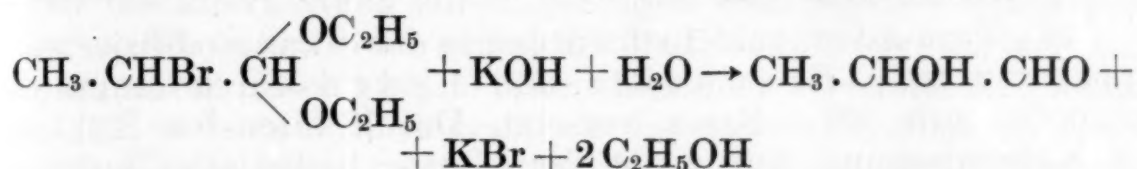
Von

Rudolf Dworzak und Jenny Pierri

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1929)

In einer früheren Mitteilung war gezeigt worden¹, daß bei geeigneter Arbeitsweise die Überführung von α -Brompropionacetal in Milchsäurealdehyd nach der summarischen Gleichung



möglich ist. Da das erwähnte Bromacetal durch Bromieren von Parapropionaldehyd und nachheriges Acetalisieren des Rohproduktes² gut dargestellt werden kann, bedeutete dies eine erhebliche Vereinfachung gegenüber der einzigen früher bekannten Darstellungsmethode³ dieser interessanten Verbindung, zumal auch die anfänglich sehr beträchtlichen Schwierigkeiten der Isolierung aus der wässerigen Lösung überwunden werden konnten, so daß sich schließlich eine Ausbeute von 35% an reinem, kristallisiertem Milchsäurealdehyd erzielen ließ⁴.

Dieser Weg hat aber noch den Vorteil, daß er auch auf die homologen Bromacetale und die daraus entstehenden α -Oxyaldehyde anwendbar ist. In den vorangegangenen Mitteilungen wurden die Bromierungsprodukte des Önanthols⁵ und des Valeraldehyds⁶ sowie die Umwandlung der erhaltenen Bromacetale in die α -Oxyaldehyde und deren Eigenschaften kurz beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit sollen unsere Versuche über die Bromierung des Para-*n*-butyraldehyds, ferner die Gewinnung des kristallisierten α -Oxy-*n*-butyraldehyds sowie einige Beobachtungen, die wir bei der Darstellung des α -Brom-*i*-butyraldehydacetals

¹ R. Dworzak und P. Pfifferling, Monatsh. Chem. 48, S. 260, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1926, S. 260.

² I. c. analog A. Franke, Monatsh. Chem. 21, S. 205, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), 109, S. 205, bzw. Freundler und Ledru, Compt. rend. 140, S. 795.

³ A. Wohl, Ber. D. ch. G. 41, 3599.

⁴ R. Dworzak und W. Prodingier, Monatsh. Chem. 50, S. 459, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), 137, S. 935.

⁵ Monatsh. Chem. 48, S. 260 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), 136, S. 266 ff.

⁶ R. Dworzak und A. Enenkel, Monatsh. Chem. 50, S. 449, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), 137, S. 925.

und bezüglich des schon bekannten und von A. Franke⁷ untersuchten *α*-Oxy-*i*-butyraldehyds machten, mitgeteilt werden. Zur Vervollständigung der Reihe stellten wir auch den bereits nach anderen speziellen Methoden zugänglichen Glykolaldehyd⁸ nach unserem Verfahren dar und konnten ihn trotz der erwarteten Schwierigkeiten zum Teil aus seiner wässrigen Lösung isolieren.

A. *α*-Oxy-*n*-butyraldehyd.

Bromierung des Para-*n*-butyraldehyds.

n-Butylalkohol wurde durch katalytische Dehydrierung am Messingkatalysator bei ca. 530° in *n*-Butyraldehyd übergeführt⁹. Der zweimal fraktionierte Aldehyd (Kp. = 73–74°) wurde mit Schwefelsäure polymerisiert, mit festem Natriumbikarbonat neutralisiert, schließlich mit Bikarbonatlösung gewaschen und getrocknet. Nach einem geringen, aus monomeren Aldehyd bestehenden Vorlauf ging der Para-*n*-butyraldehyd unter einem Druck von 12 mm zwischen 103 und 110° über¹⁰. Ausbeute ca. 50% des angewandten Aldehyds.

76 g Para-*n*-butyraldehyd wurden in der etwas modifizierten¹¹ Apparatur nach Freundler und Ledru durch langsames Zutropfen mit 160 g Brom versetzt. Durch intensive Kühlung mit Kältemischung wurde die Temperatur hierbei stets auf –10 bis –5° erhalten, obwohl die Reaktion viel Wärme entwickelt. Nach beendetem Eintragen des Broms wurde noch etwa 1 Stunde unter Kühlung gerührt und dann 150 cm³ absoluter Alkohol hinzugefügt. Es trat mäßige Erwärmung auf etwa 30° ein; das Reaktionsprodukt bildete zwei Schichten. Am nächsten Tag wurde es in 1 l Wasser eingegossen, das abgeschiedene Öl öfters mit Sodalösung gewaschen, wobei es fast farblos wurde, mit Chlorkalzium getrocknet und im Vakuum fraktioniert.

Nach einem Vorlauf zwischen 30 und 50° (12 mm) ging die Hauptmenge zwischen 70 und 82° über; beim Versuch, den Rückstand weiter zu fraktionieren, trat bei 90° Zersetzung und Verfärbung der Destillate ein. Hauptfraktion 85 g; bei abermaliger Destillation des Vorlaufes wurden noch 10 g erhalten. Nach erneuter Vakuumdestillation ergaben sich 80 g vom Siedepunkt Kp₁₂ = 76–81°, was einer Ausbeute von rund 35% entspricht. Dieses Bromacetal enthält noch etwas Bromaldehyd beigemengt, der sich durch eine Erhöhung des Bromgehaltes zu erkennen gibt, bei der weiteren Verarbeitung zum Oxyaldehyd jedoch ebenso wie das Bromacetal umgesetzt wird und sich daher nicht störend erweist.

⁷ Monatsh. Chem. 21, 1900, S. 205, 210, 1127, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 109, 1900, S. 205, 210, 1127.

⁸ Fischer und Landsteiner, Ber. D. ch. G. 25, S. 2549; Fenton, Soc. 67, S. 775; 75, S. 575; 87, S. 817; Nef A., 357, S. 290.

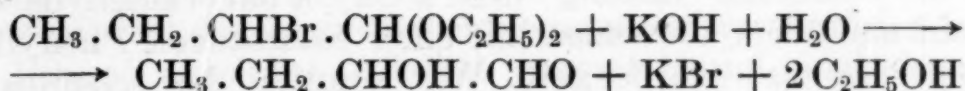
⁹ Vgl. Franke und Gröger, Monatsh. Chem. 43, S. 55, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 131, S. 55.

¹⁰ Vgl. Franke und Wozelka, Monatsh. Chem. 33, S. 349, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 121, S. 349.

¹¹ Monatsh. Chem. 50, S. 467, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 137, S. 943.

Darstellung des α -Oxy-*n*-butyraldehyds.

30 g Bromacetal ($K_{p_{12}} = 76 - 81^\circ$) wurden mit 90 cm^3 Wasser 3 Stunden lang gekocht und nach dem Erkalten mit 2 n. Lauge neutralisiert, verbraucht 61 cm^3 . Hierbei erfolgt die Umsetzung des Bromacetals zum Oxyaldehyd nach der summarischen Gleichung:



Die Lösung wurde zunächst mit nur 50 cm^3 Äther ausgeschüttelt, um unzersetztes Bromacetal zu entfernen, das in Äther bedeutend leichter löslich ist als der Oxyaldehyd. Dann wurde mit Natriumsulfat gesättigt und im Schacherlapparat erschöpfend ausgeäthert, bis die wässrige Lösung Fehlingsche Lösung nicht mehr reduzierte.

Der Äther wurde im Vakuum abgesaugt, der Rückstand bei 14 mm destilliert. Nach einem geringen wässrigen Vorlauf ging zwischen 70 und 80° ein gelbes Öl über, das in der Vorlage bald farblos wurde. Nach zwei Wochen begannen Kristalle sich auszuscheiden und schließlich erstarrte das ganze Destillat zu einem weißen Kristallbrei; derselbe wurde zerstoßen und im Vakuum über Chlorcalcium aufbewahrt.

Elementaranalyse:

1. von dem noch flüssigen Destillat.

0.0755 g Substanz gaben 0.1523 g CO_2 bzw. 0.0587 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$: C 54.51, H 9.16 %.

Gef.: C 55.01, H 8.70 %.

2. von dem nach mehrwöchigem Stehen entstandenen kristallisierten Produkt.

0.1629 g Substanz gaben 0.3278 g CO_2 bzw. 0.1245 g H_2O .

Gef.: C 54.88, H 8.55 %.

Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung.

0.0983 g des kristallisierten α -Oxy-*n*-butyraldehyds wurden in ungefähr 1%iger wässriger Lösung mit Fehlingscher Lösung im Überschuß versetzt, gelinde erwärmt und schließlich zum Kochen erhitzt.

Gef.: 0.1680 g CuO.

Daraus ergibt sich, daß 1 g CuO 0.5851 g α -Oxy-*n*-butyraldehyd anzeigt.

1 g CuO zeigt andererseits 0.4882 g Milchsäurealdehyd an¹²; bei Annahme gleichen molaren Reduktionsvermögens entspricht dies 0.5805 g Oxybutyraldehyd. Die Übereinstimmung mit der oben gefundenen Zahl liegt innerhalb der Versuchsfehler und erscheint bemerkenswert. Nimmt man an, daß durchwegs nur Reduktion bis zu einwertigem Kupfer erfolgt, so entsprechen beide Zahlen einem molaren Verhältnis von ungefähr 1 Oxyaldehyd : 1.9 Cu;

¹² Monatsh. Chem. 50, S. 470, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), 137, S. 946.

Fenton gibt bei Titration mit Fehlingscher Lösung ein Verhältnis von 1 Mol Glykolaldehyd zu annähernd 2 Grammatomen Cu (entsprechend 1 Grammatom abgegebenen Sauerstoffs) an¹³.

Osazon.

Die wässrige Lösung des α -Oxy-*n*-butyraldehyds trübte sich bald nach dem Versetzen mit einer essigsauren Phenylhydrazinlösung ölig und wurde gelb. Wir konnten das scheinbar entstandene Osazon nicht zur Kristallisation bringen.

p-Nitrophenylhydrazon.

Die wässrige, den Oxyaldehyd enthaltende Lösung wurde mit 5 cm³ 50prozentiger Essigsäure und mit 0.76 g *p*-Nitrophenylhydrazin, gelöst in 10 cm³ 50prozentiger Essigsäure, versetzt, mit Wasser verdünnt und das ausgefallene *p*-Nitrophenylhydrazon abfiltriert. Orangegelbes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 135°.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0.0690 g Substanz gaben 11.25 cm³ N₂ (22°, 742 mm).

Ber. für C₁₀H₁₃O₃N₂: N 18.83 %.

Gef.: N 18.42 %.

p-Nitrophenylosazon.

Das Filtrat des Nitrophenylhydrazons wurde am Wasserbade erwärmt. Nach ungefähr einer Stunde fiel das dunkelrote Nitrophenylosazon aus. Schmelzpunkt 225°, nach Umkristallisieren aus wässrigem Alkohol 227°.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0.0728 g Substanz gaben 14.9 cm³ N₂ (15°, 742 mm).

Ber. für C₁₆H₁₆O₄N₆: N 23.60 %.

Gef.: N 23.68 %.

B. α -Oxy-*i*-butyraldehyd.

Bromierung des Para-*i*-butyraldehyds.

Die Bromierung der Para-*i*-butyraldehyds wurde bereits von A. Franke¹⁴ durchgeführt und in den erwähnten Arbeiten gezeigt, daß der Paraldehyd als solcher bromiert wird. Der Tribromparaisobutyraldehyd konnte wegen seines guten Kristallisationsvermögens aus dem Reaktionsprodukt isoliert und durch Umkristallisieren gereinigt werden. Seine Überführung in den Oxyisobutyraldehyd wird an derselben Stelle beschrieben.

Bei unseren Versuchen verfahren wir jedoch nicht nach den Angaben A. Frankes, sondern stellten ganz analog wie beim *n*-Butyraldehyd das Bromacetal dar, das sich ebenfalls in den α -Oxyisobutyraldehyd überführen ließ.

Der Isobutyraldehyd wurde durch Dehydrierung am Messingkatalysator aus *i*-Butylalkohol in guter Ausbeute gewonnen. Der zweimal frak-

¹³ Soc. 75, 575.

¹⁴ l. c.

tionierte (Kp. 61–62°) und gut getrocknete Aldehyd wurde mit etwas konzentrierter Schwefelsäure polymerisiert, der auskristallisierte polymere Aldehyd abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über Chlorkalzium getrocknet.

Zu 70 g Para-*i*-butyraldehyd wurden in der üblichen Weise¹⁵ unter Rühren 150 g Brom langsam zugetropft und durch energische Kühlung gesorgt, daß die Temperatur nie über 0° anstieg. Nachdem das ganze Brom eingetragen war, wurden in einem Guß 150 cm³ absoluter Alkohol zugesetzt und noch kurze Zeit gerührt.

Am nächsten Tag waren nicht wie bei den übrigen Bromierungen 2 Schichten zu beobachten, dagegen hatte sich ein kristallinischer Niederschlag am Boden des Gefäßes abgesetzt. Derselbe wurde abgesaugt; er ist in kaltem Alkohol wie auch in Wasser sehr wenig löslich und wurde zunächst mehrmals mit Alkohol gewaschen, bis er rein weiß erschien, dann über Chlorcalcium getrocknet; Schmelzpunkt 72°; nach einmaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol Schmelzpunkt 79°. Nach erneutem Umkristallisieren und Trocknen im Vakuum über Chlorcalcium zeigte die reinweiße und schön kristallisierte Substanz einen Schmelzpunkt von 85.5°, der sich auch bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderte. Es kann sich demnach nicht — wie zunächst zu vermuten war — um eine Ausscheidung von Tribrompara-isobutyraldehyd (Schmelzpunkt 129°) handeln, wogegen auch die später angeführten Elementaranalysen sprechen.

Der flüssige Anteil des Reaktionsproduktes wurde in eine größere Menge Wasser gegossen, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, mit Soda gewaschen, bis es beinahe farblos war, und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Entfernen des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Nach einem bei 52–53° übergehenden Vorlauf (Bromaldehyd) stieg das Thermometer ziemlich rasch auf 70°. Die Hauptmenge ging zwischen 71 und 81° über; nach erneuter Destillation erwies sich der zwischen 79 und 81° übergehende Anteil als der reinste, doch enthielt auch er noch etwas beigemengten Bromaldehyd, der sich durch den zu hoch gefundenen Bromgehalt zu erkennen gab, bei der weiteren Verarbeitung zum Oxyaldehyd aber ebenso wie das Acetal umgesetzt wird. Ausbeute 54 g, das sind rund 25% der Theorie. Die Ausbeute entsprach demnach nicht ganz der bei der Bromierung des *n*-Butyraldehyds gefundenen, dagegen wurde noch ein höher siedendes Produkt erhalten.

Bei der weiteren Vakuumdestillation stieg das Thermometer allmählich über 100° und zwischen 140 und 150° (11 mm) ging ein dickes Öl über, das in der Vorlage bald zu weißen Kristallen erstarrte; sie zeigten einen Schmelzpunkt von 79° und erwiesen sich nach weiterer Reinigung identisch mit dem eingangs erwähnten kristallisierten Produkt, das nach der Bromierung abfiltriert worden war.

¹⁵ Compt. rend. 140, S. 795; vgl. Monatsh. Chem. 48, S. 252, und 50, S. 467, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b), 136, S. 252, 137, S. 943.

Bei langsamem Auskristallisieren aus Alkohol bilden sich vier- oder sechseckige Tafeln; die Substanz ist geruchlos, schmilzt bei 85.5° und ist im Vakuum unzersetzt destillabel. Auf dem Platinblech erhitzt, verdampft sie ohne Verkohlungs- und ohne Rückstand und gibt einen angenehmen, eukalyptusähnlichen Geruch. Fehlingsche Lösung wird auch beim Kochen nicht reduziert.

Analysen:

Die Substanz mit Schmelzpunkt 79° hatte folgende Analysenzahlen ergeben: C 21.70, H 2.90, Br. 72.61%.

Nach dem Umkristallisieren bis zum konstanten Schmelzpunkt (85.5°) wurden die Analysen wiederholt.

Elementaranalyse:

0.2353 g Substanz gaben 0.1887 g CO_2 bzw. 0.0616 g H_2O .

Gef.: C 21.87, H 2.93%.

Halogenbestimmung nach Liebig:

0.1721 g Substanz gaben 0.2944 g AgBr.

Gef.: Br 72.80%.

Aus diesen Zahlen errechnet sich eine Bruttoformel $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OBr}_6$.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OBr}_6$: C 21.90, H 2.76, Br 72.91, O 2.43%.

Gef.: C 21.87, H 2.93, Br 72.80%.

Differenz: O 2.40%.

Nicht im Einklang mit dieser Bruttoformel steht nur die in Benzollösung ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung, welche nachfolgende Werte lieferte:

0.2408 g Substanz, gelöst in 22.07 g Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.143° .

0.3606 g Substanz, gelöst in derselben Menge Benzol, ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.207° .

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OBr}_6$: M 658.

Gef.: M 389, 403.

Wir beabsichtigen, uns mit der Aufklärung dieser Substanz noch zu beschäftigen.

Darstellung des α -Oxy-*i*-butyraldehyds.

18 g Brom-*i*-butyracetal wurden mit der dreifachen Menge Wasser am Rückflußkühler gekocht und nach Erkalten mit 2 n. Lauge titriert; verbraucht 32.4 cm^3 . Durch zweimaliges Ausschütteln mit geringen Mengen Äther wurden unumgesetzte Bromprodukte entfernt. Die wässrige Lösung wurde hierauf mit Natriumsulfat gesättigt und im Schacherlapparat erschöpfend ausgeäthert. Die wässrige Lösung reduzierte nach eintägigem Ausäthern Fehlingsche Lösung nicht mehr. Von der 144 cm^3 betragenden Ätherschicht schieden 2 cm^3 0.0555 g CuO ab.

Der größere Teil der nach Entfernen des Äthers zurückbleibenden Flüssigkeit wurde im Vakuum destilliert, wobei nach dem wasserhaltigen Vorlauf der bereits von A. Franke beschriebene α -Oxy-*i*-butyraldehyd¹⁶ überdestillierte.

¹⁶ l. c.

p-Nitrophenylhydrazon.

Der Rest der vom Äther zurückgebliebenen Flüssigkeit, die neben dem Oxyaldehyd noch etwas Wasser enthielt, wurde mit 5 cm^3 50%iger Essigsäure versetzt und eine Lösung von 0.76 g *p*-Nitrophenylhydrazin in 10 cm^3 50%iger Essigsäure zugefügt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel das orange gefärbte *p*-Nitrophenylhydrazon aus; es wurde abfiltriert, getrocknet und analysiert.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0.0751 g Substanz gaben $12.6\text{ cm}^3\text{ N}_2$ (18° , 742 mm).

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$: N 18.83%.

Gef.: N 19.2%.

Auch bei anhaltendem Erwärmen des Filtrates auf dem Wasserbad fiel kein *p*-Nitrophenylosazon aus; es bildete sich nur noch eine unbedeutende Menge des Hydrazons.

C. Glykolaldehyd.

Es hat sich gezeigt, daß die Isolierung der höheren Glieder aus der Reihe der α -Oxyaldehyde nach den angegebenen Vorschriften keinen besonderen Schwierigkeiten begegnet. Beim Milchsäurealdehyd jedoch bereitete seine hervorragend leichte Löslichkeit in Wasser in Verbindung mit seiner Flüchtigkeit seiner Isolierung aus der durch Verseifung des Bromacetals entstehenden wässerigen Lösung beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten; immerhin war seine Darstellung auf diesem Wege in viel kürzerer Zeit und vorteilhafterer Weise möglich als nach dem Verfahren von Wohl.

Anders liegen die Verhältnisse beim Glykolaldehyd. Seine Gewinnung ist seit längerer Zeit nach verschiedenen Methoden möglich¹⁷. Die Darstellung aus dem Bromacetal versprach in präparativer Hinsicht keine Vorteile, sofern man den Glykolaldehyd nicht nur in wässriger Lösung erhalten, sondern in Substanz isolieren will, da bei einer Abscheidung aus wässriger Lösung eher noch ungünstigere Verhältnisse zu erwarten waren als beim Milchsäurealdehyd. Die folgenden Versuche wurden daher vornehmlich zur Vervollständigung der Reihe und zum Vergleich des Verhaltens mit dem der höheren Oxyaldehyde bei der Isolierung und Destillation durchgeführt.

Glykolaldehyd aus Bromacetaldehydacetal.

I. 100 g Bromacetal¹⁸ wurden mit 150 cm^3 Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten mit 2 n. Lauge titriert; verbraucht 189.6 cm^3 .

¹⁷ Fenton, Soc. 65, S. 899; 67, S. 775; 71, S. 375; 75, S. 87, 817; Wohl und Neuberg, Ber. D. ch. G. 33, S. 3106; Fischer, Ber. D. ch. G. 35, 3790.

¹⁸ Freundler und Ledru, Bl. (4) 1, S. 173; Compt. rend. 140, S. 795.

Da Glykolaldehyd bekanntlich¹⁹ selbst gegen sehr verdünnte Alkalien in der Kälte schon recht empfindlich ist, achteten wir darauf, daß die Lösung beim Neutralisieren nicht alkalisch wurde. Sie wurde noch schwach sauer im Schütteltrichter zur Entfernung nicht umgesetzter Bromverbindungen mehrmals ausgeäthert, dann mit Natriumsulfat gesättigt und mehrere Tage im Schacherlapparat ausgeäthert.

Nach dreitägigem Extrahieren mit Äther wurden von dem wässerigen Rückstand und der ätherischen Lösung je eine Reduktionsbestimmung mit Fehling'scher Lösung durchgeführt²⁰.

Aus 110 cm^3 Äther gab 1 cm^3 0.138 g CuO , demnach im ganzen 15.2 g CuO .
Aus 365 cm^3 Wasser gaben 3 cm^3 0.0881 g CuO , im ganzen also 10.7 g CuO .

Die Lösung wurde nochmals drei Tage mit frischem Äther extrahiert und wieder Reduktionsbestimmungen gemacht.

Die ausgeätherte Lösung reduzierte nur mehr schwach, es war also nach sechs Tagen der Großteil des Oxyaldehyds vom Äther aufgenommen worden.

Unter dem ätherischen Auszug hatte sich eine kleine Wasserschicht abgeschieden. Sie wurde im Scheidetrichter vom Äther getrennt, mit soviel Natriumsulfat versetzt, daß eine feste Kristallmasse entstand. Dieselbe wurde mit dem früher verwendeten Äther im Soxhletapparat extrahiert, der Äther im Vakuum abgesaugt und der Rückstand destilliert.

Bei der Vakuumdestillation ging ein größerer Teil zwischen 25 und 30° über; dieser Vorlauf (8 cm^3) bestand, wie die Reduktionsbestimmung bestätigte, hauptsächlich aus Wasser, das etwas Glykolaldehyd enthielt.

1 cm^3 davon gab 0.0204 g CuO , im ganzen demnach 0.1632 g CuO .

Das Thermometer stieg dann rascher. Zwischen 85 und 110° destillierte eine geringe Menge dicken Öles über.

0.1133 g gaben mit Fehling'scher Lösung 0.1361 g CuO .

Demnach sollte diese Fraktion aus ziemlich hochprozentigem Glykolaldehyd bestehen. Tatsächlich erstarrte sie nach längerem Stehen etwa zur Hälfte zu einer weißen Kristallmasse.

Bei 110° bildeten sich plötzlich im Destillierkolben Dämpfe. Der Inhalt blähte sich auf und war unter heftigen Zersetzungserscheinungen fast augenblicklich verkohlt.

II. Auch eine Wiederholung dieses Versuches hatte annähernd dasselbe Ergebnis. Stets geht bei der Destillation zunächst glykolaldehydhaltiges Wasser über; wenn die Temperatur jedoch infolge zunehmender Konzentration an Glykolaldehyd bis gegen 110° gestiegen ist, gelingt es nicht, die Haupt-

¹⁹ Ber. D. ch. G. 25, S. 2549.

²⁰ Die Glykolaldehyd enthaltenden Lösungen wurden mit überschüssiger Fehling'scher Lösung gekocht, das ausgeschiedene Kupferoxydul abfiltriert und als CuO zur Wägung gebracht. Ohne daraus auf die absoluten Mengen Glykolaldehyd zu schließen, bedienten wir uns dieser Methode mit Erfolg zum Erhalt brauchbarer Vergleichszahlen. Titration vgl. Fenton l. c.

menge unzersetzt überzudestillieren, sondern es tritt Wasserabspaltung ein und hinterbleibt eine poröse Kohle.

Durch eine Aschenbestimmung derselben (unter 1% Asche) überzeugten wir uns, daß diese gegenüber den höheren α -Oxyaldehyden bedeutend größere Zersetzlichkeit nicht durch anorganische Verunreinigungen bedingt war; anderseits versuchten wir auch einen Teil des schon einmal unzersetzt übergegangenen Glykolaldehyds abermals zu destillieren; er zersetzte sich wieder zu einem beträchtlichen Teil, so daß auch organische Beimengungen nicht der Grund dieser größeren Instabilität sein können.

Es läßt sich demnach ein gewisser Unterschied im Verhalten der homologen α -Oxyaldehyde bei der Destillation feststellen. Während der Milchsäurealdehyd sich praktisch vollkommen unzersetzt depolymerisieren und destillieren läßt und nur bei der Wiederpolymerisation eine beträchtliche Wärmeentwicklung zeigt und auch die Destillation des α -Oxy-*n*-butyraldehyds ohne Schwierigkeit verlief, gelang es uns nicht, nennenswerte Quantitäten reinen Glykolaldehyds durch Destillation zu erhalten, da sich derselbe, bis ungefähr 110° erhitzt, plötzlich mit einer gewissen Heftigkeit zersetzt, unter dieser Temperatur aber nur wenig und nicht ganz frei von Wasser übergeht.

III. In einem weiteren Versuch wurde durch besonders reichliche Anwendung von Natriumsulfat und längeres Stehen desselben vor der Extraktion mit Äther erreicht, daß nach Abdunsten des Äthers fast kein Wasser hinterblieb. Es wurde bis 60° im Vakuum erhitzt, wobei nur wenig abdestillierte. Als Rückstand verblieb im Destillierkolben ein äußerst zähflüssiges, honiggelbes Öl. Die Reduktionsbestimmung einer Probe desselben mit Fehlingscher Lösung ergab aus 0.0576 g Substanz 0.0468 g CuO.

IV. Weitere Versuche beabsichtigten, die zeitraubende und verlustreiche Trennung von den von der Verseifung und Titration herrührenden größeren Mengen Wasser dadurch zu umgehen, daß nach der Verseifung anstatt mit 2 n. Lauge mit festem Natriumbikarbonat neutralisiert wurde; sie hatten nicht das gewünschte Ergebnis. Es trat wohl Verseifung der Acetalgruppen ein, doch wurde kein Glykolaldehyd gewonnen; es fand sich in der Hauptsache nur Bromaldehyd vor, der durch seinen niederen Siedepunkt bei der Destillation und den scharfen, charakteristischen Geruch kenntlich war.

Wie zu erwarten war, bietet demnach die Darstellung von reinem Glykolaldehyd auf diesem Wege keine besseren Aussichten als die bekannten Methoden; in sehr einfacher und rascher Weise kann man jedoch über das Bromacetal zu wässerigen Lösungen von ziemlich genau bekanntem Gehalt gelangen.

Einwirkung verdünnter wässriger Lauge auf Glykolaldehyd.

Die leichte Zugänglichkeit wässriger Lösungen von Glykolaldehyd ermöglichte uns, einige Versuche über sein Verhalten gegen verdünnte wässrige Alkalien anzustellen. Emil Fischer²¹ hatte bei 15stündigem Stehen von Glykolaldehyd mit 1%iger

²¹ Ber. D. ch. G. 25, S. 2549.

Lauge bei 0° eine Lösung erhalten, aus der er das Osazon einer Tetrose isolierte, das sich durch seinen Schmelzpunkt (166°) von dem des Glyoxalphenylosazons (179°) unterschied. Da gleichzeitig mit der vorliegenden Arbeit durchgeführte Versuche, das bei der Einwirkung verdünnter Lauge auf Milchsäurealdehyd entstehende Produkt zu erfassen²², nicht ganz aussichtslos erschienen, stellten wir einen analogen Versuch mit Glykolaldehyd an.

I. Versuch, ausgehend von Bromacetal.

50 g Bromacetal wurden mit 75 cm³ Wasser gekocht und mit 2 n. Lauge neutralisiert. Verbraucht 80·75 cm³. Die Lösung wurde mehrmals ausgeäthert, um nicht angegriffene Bromprodukte zu entfernen. Die 250 cm³ betragende wässrige Lösung wurde mit 2·5 g Ätznatron versetzt und blieb 18 Stunden im Eiskasten. Vor Zusatz der Lauge wurde in 2 cm³ der Lösung eine Reduktionsbestimmung durchgeführt; sie ergab 0·0792 g CuO; nach dem 18stündigen Verweilen mit Lauge bei 0° wurden abermals 2 cm³ entnommen und mit Fehlingscher Lösung versetzt. Nach längerem Stehen in der Kälte 0·0235 g CuO; das Filtrat, aus dem sich in der Kälte nichts mehr ausschied, wurde aufgeköcht und schied nun abermals 0·0478 g CuO ab.

Die Lösung verblieb nun bei Zimmertemperatur vor Luftzutritt geschützt stehen. Das Reduktionsvermögen in der Kälte nahm noch etwas ab, das des Filtrates beim Aufkochen etwas zu. Nach dreitägigem Stehen wurden folgende sich nicht mehr ändernde Werte erhalten: 2 cm³ der Lösung gaben bei längerem Stehen in der Kälte mit überschüssiger Fehlingscher Lösung 0·0156 g CuO, das Filtrat beim Aufkochen weitere 0·0593 g CuO.

Nun wurde mit Salzsäure neutralisiert und im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei ein mit Kristallen durchsetztes Öl hinterblieb. Durch absoluten Äthyl- bzw. Methylalkohol konnte keine Trennung der organischen Substanz vom Natriumbromid und Chlorid erzielt werden; da sie sich ferner nicht nur in Äther, sondern im Gegensatz zu dem Kondensationsprodukt des Milchsäurealdehyds auch in Chloroform völlig unlöslich erwies, mußte auf eine weitere Bearbeitung vorläufig verzichtet werden.

II. Versuch, ausgehend von Chloracetal.

In der Annahme, daß die Befreiung der organischen Substanz vom Natriumchlorid infolge dessen geringerer Löslichkeit in Alkohol vielleicht besser gelingen könnte als von dem leichter löslichen Bromid, stellten wir eine Lösung von Glykolaldehyd aus Chloracetal²³ dar.

Bemerkenswert erscheint uns nur die hiebei gemachte Feststellung, daß sich das Chloracetal viel unvollständiger in den Glykolaldehyd überführen läßt, als wir es beim Bromacetal stets beobachtet hatten, also schwerer verseifbar scheint.

Bezüglich der Veränderung des Reduktionsvermögens wurden dieselben Beobachtungen wie beim ersten Versuche gemacht, doch erwies sich auch hier eine völlige Abtrennung der organischen Substanz von den beigemengten Salzen unmöglich.

²² Dworzak und Prodinger l. c.

²³ Dargestellt nach Freundler, Bl. (4), 1,70.

Über Rotation, Refraktion und Volumen organischer Basen in Lösung¹

Von

Wolfgang Leithe

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1929)

Zwei vorangegangene Mitteilungen¹ hatten den Einfluß des Lösungsmittels auf die Drehung zweier organischer Basen, des *d*- α -Pipetolins und des *d*- α -Phenyl-äthylamins, zum Gegenstand. Die Reihenfolge der Lösungsmittel in bezug auf ihren Einfluß auf die spezifische Drehung der aktiven Substanz zeigte in beiden Fällen gute Übereinstimmung, wobei sich das Phenyläthylamin als bedeutend weniger beeinflussbar erwies als das Pipetolin. Es konnte auf analoge Erscheinungen bei der Ultraviolettabsorption ähnlicher Basen in Lösung hingewiesen werden, doch war noch weiteres Material wünschenswert, das über den je nach dem Solvens veränderlichen Lösungszustand dieser Basen Anhaltspunkte lieferte.

Als Ursache der Rotation isotroper Medien, die durch molekulare Asymmetrie bedingt ist, wird die verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeit der beiden entgegengesetzt zirkularpolarisierten Wellen aufgefaßt, in die der linearpolarisierte Lichtstrahl beim Eintritt zerlegt wird. Damit ist ein Hinweis auf die Refraktion gegeben, und es konnten für den vorliegenden Fall Beziehungen zwischen dem Einfluß des Lösungsmittels auf Drehung und Refraktion des aktiven Körpers in Lösung erwartet werden. Es war daher von Interesse, die Abweichungen der Molekularrefraktion, die bei der Bestimmung dieser Größe in verschiedenen Lösungsmitteln gegen den Wert der reinen Substanz auftreten, zu messen und mit den entsprechenden Abweichungen bei der Rotation zu vergleichen. Doch muß hierbei einer Reihe von Eigenschaften dieser beiden Erscheinungen Rechnung getragen werden.

Die Molekularrefraktion ist eine Größe mit vorherrschend additiven Bestandteilen, während die Molekularrotation wohl ausschließlich konstitutiver Natur ist. Einflüsse, wie die des Lösungsmittels, die bei der Drehung sehr groß sind, ja selbst Drehungsumkehr bewirken können, sind bei der Brechung viel weniger bemerkbar und kommen erst bei verfeinerter Meßmethodik genauer zum Ausdruck.

Ein zweiter Punkt, der beachtet werden muß, ist in der

¹ III. Mitteilung der Serie: Über die natürliche Drehung des polarisierten Lichtes durch optisch aktive Basen. I. u. II. siehe Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 40 und 51, 1929, S. 381, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, S. 516, und 138, S. 129.

Anordnung der konstitutiven Faktoren gelegen. Doppelbindung, insbesondere Konjugation, Phenylgruppen, verschiedene Substituenten, spielen bei Drehung und Brechung eine wichtige Rolle. Bei der Drehung kommt aber als bestimmender Faktor für ihre Wirksamkeit die Entfernung dieser Gruppen vom Asymmetriezentrum hinzu. (Nach Mallemann² ist der Einfluß eines substituierten Atoms auf die Rotation umgekehrt proportional der 8. Potenz der Atomentfernung.) Bezüglich des Lösungsmiteleinflusses werden daher bei der Rotation nur jene Effekte stärker zur Geltung kommen, die sich in der Nähe des asymmetrischen C-Atoms abspielen. Diese Lage wird dagegen für die Molekularrefraktion bedeutungslos sein.

Eine dritte Schwierigkeit, die sich dem Vergleich der beiden Erscheinungen in den Weg stellt, liegt in der verschiedenen Art, wie die Vorgänge im Flüssigkeitsgemisch in der gemessenen Größe zum Ausdruck kommen. Bei der Drehung als einseitiger Eigenschaft des binären Flüssigkeitsgemisches werden nur die Veränderungen an den optisch aktiven Molekeln im geänderten Drehwert zur Geltung kommen, während bei der Refraktion sämtliche Wechselwirkungen zwischen Base und Solvens, welche die Brechung des Gemisches beeinflussen, bei Anwendung der Mischungsregel willkürlich auf eine Komponente bezogen werden.

In Berücksichtigung dieser Punkte wird es notwendig sein, die optische Wirkung der einzelnen Vorgänge im binären System Base-Lösungsmittel an solchen Meßreihen gesondert zu studieren, bei welchen man das Vorherrschen eines einzigen Vorganges erwarten darf. Hienach kann eine Aufteilung des Gesamteffektes im Gemisch Base-Lösungsmittel auf die einzelnen Teilvorgänge vorgenommen werden, die dann für den Vergleich mit den Erscheinungen bei der Drehung der Basen maßgebend sind. Zu diesem Zwecke wurde außer den Basen Pipikolin, Phenyläthylamin, Tetrahydro-chinaldin und Methyl-indolin, deren Drehwerte in zahlreichen Lösungsmitteln bekannt sind, auch Zyklohexan und Äthylbenzol in die Untersuchung einbezogen, auf deren Auswertung unten näher eingegangen wird. Die erhaltenen Resultate sind auszugsweise in Tabelle I wiedergegeben. $M_L - M$ bedeutet die Differenz der Molarrefraktionen zwischen Base in Lösung und Base rein in Einheiten der 2. Dezimale, $V_L - V$ dieselbe Differenz der Molarmolumina in Einheiten der 1. Dezimale. Als Molarrefraktion ist immer der Ausdruck von Lorentz-Lorenz verwendet, die Refraktion in Lösung wurde nach der Mischungsformel

$$M_L = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_2} \cdot \frac{100 - p}{p} \right] \cdot \text{Mgewicht}$$

erhalten.

² Compt. rend. 181, 1926, S. 300.

Tabelle I.

Lösungsmittel	Pipekolin			Zyklohexan		Phenyläthylamin			Äthylbenzol		Tetrahydrochinaldin			Methylindolin		
	$M - T$	$\Delta - \tau$	$d_{15}^{20}[\alpha]$	$M - T$	$\Delta - \tau$	$M - T$	$\Delta - \tau$	$d_{15}^{20}[\alpha]$	$M - T$	$\Delta - \tau$	$M - T$	$\Delta - \tau$	$[\alpha]$	$M - T$	$\Delta - \tau$	$d[\alpha]$
Reine aktive Base . . .			+ 36.0					+ 40.7					- 58.1			- 13.3
Heptan	+ 5	+ 14	+ 35.9	- 1	+ 5	+ 24	+ 17	+ 42.0	+ 8	+ 6	+ 32	+ 3		+ 32	+ 3	
Äther	+ 14	- 8	+ 35.3	+ 10	+ 8	+ 32	- 57	+ 44.0	+ 26	- 31	+ 65	- 89	- 50.8	+ 65	- 89	- 13.5
Benzol	- 1	+ 13	+ 30.0	+ 9	+ 20	+ 2	+ 5	+ 41.8	+ 0	+ 4	+ 17	- 4	- 88.6	+ 17	- 4	+ 8.2
OCl_4	+ 38	- 10	+ 20.5	+ 4	+ 5	+ 42	- 6	+ 35.8	+ 25	- 3	+ 87	- 14	- 97.6			
CHCl_3	+ 2	- 11	+ 18.7	+ 6	+ 16	+ 11	- 12	+ 35.2	- 3	+ 0	+ 34	- 8	- 85.3			
Piperidin			+ 37.0			+ 7	+ 2	+ 40.2	+ 5	+ 4	+ 39	- 23	- 45.9			
Pyridin	+ 3	+ 1	+ 26.6	+ 18	+ 10	- 2	- 4	+ 38.3	+ 6	- 4						
Essigester	+ 0	+ 17	+ 30.0	+ 6	+ 36	+ 20	- 12	+ 38.9	+ 19	+ 3						
Azeton	+ 5	+ 8	+ 29.3	+ 5	+ 39											
Äthylalkohol	- 19	- 54	+ 9.4	+ 2	+ 22	+ 23	- 63	+ 30.4	+ 23	- 5	+ 33	- 30	- 64.0	+ 44	- 37	+ 7.2
Methylalkohol	- 23	- 61	+ 8.2	+ 9	+ 36	+ 36	- 81	+ 29.0	+ 33	- 1	+ 87	- 43	- 75.1	+ 65	- 37	
Wasser	- 44	- 108	+ 7.5	- 2	- 72	- 2	- 72	+ 25.0								

Die Refraktions- und Dichtebestimmungen sind durchwegs mit den ungespaltenen Basen ausgeführt, da aktive und inaktive Base sowohl bei Pipekolin (Ladenburg) als beim Tetrahydro-chinaldin (Pope und Peachey) gleiche Refraktion zeigen. Diese Tatsache fand sich auch beim aktiven und inaktiven Phenyläthylamin-Chlorhydrat bestätigt.

Die erste Messungsreihe mit Pipekolin ergibt folgendes: Eine Erhöhung der Refraktion bewirken CCl_4 , Äther, Heptan und Azeton. Benzol, Chloroform, Essigester, Pyridin zeigten nur Änderung innerhalb der Fehlergrenze, eine erhebliche Verminderung wurde in den Alkoholen und in Wasser nachgewiesen.

Es besteht wohl kein Zweifel, daß diese zum Teil sehr erheblichen Abweichungen nicht auf eine Unvollkommenheit des Lorentz-Lorenzschen Refraktionsausdruckes zurückzuführen sind, sondern als Folge der gegenseitigen Wechselwirkung der Molekel des Gemisches aufzufassen sind. Hierbei werden vorzugsweise zwei Erscheinungen zur Geltung kommen: Einerseits eine deformierende Wirkung des Lösungsmittels auf die Iminogruppe, anderseits eine abschirmende Wirkung der gesättigten C-H-Kette des Pipekolins auf die Dipole des Lösungsmittels. Über den Anteil dieses zweiten Effektes kann die Versuchsreihe mit Cyclohexan in denselben Lösungsmitteln annähernd informieren. Das Ergebnis dieser Reihe ist, daß dieser Effekt bei Anwendung der Mischungsregel durchwegs in einer Erhöhung der Refraktion des Zyklohexans zum Ausdrucke kommt. Diese abschirmende Wirkung der C-H-Kette des Pipekolins wird aber auf die optische Drehung dieser Base kaum einen erheblichen Einfluß haben, da er sich ja auf alle CH_2 -Gruppen verteilt, die zum Teil recht weit vom Asymmetriezentrum entfernt sind, außerdem optisch aktive Kohlenwasserstoffe überhaupt nur geringen Lösungsmiteleinfluß zeigen. Für die Abweichungen in der Drehung ist vor allem die Deformierung des Iminorestes verantwortlich zu machen, für deren Größe die Differenz der Abweichungen der Lösungsrefraktionen des Pipekolins und denen des Zyklohexans ein annäherndes Bild liefert. Dabei zeigt sich, daß Heptan und Äther eine schwach steigernde Wirkung, den Lösungsmitteln Benzol, Pyridin usw. eine schwach vermindernde, den Alkoholen und Wasser schließlich eine stark vermindernde Wirkung auf die Refraktion der Iminogruppe zukommt, somit eine allerdings nicht ins einzelne gehende Parallelität mit den Erscheinungen bei der Drehung bemerkbar ist. Völlig rätselhaft ist freilich das ganz abnorme Verhalten des Tetrachlorkohlenstoffes, zumal Chloroform sich gut der Reihe einfügt.

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit Phenäthylamin ausgeführt, über dessen Drehwerte in Lösung in der II. Mitteilung dieser Serie berichtet worden ist. Es zeigte sich, daß mit Ausnahme von Benzol, Pyridin und Wasser alle

Lösungsmittel eine oft sehr erhebliche Steigerung der Refraktion zur Folge haben. Um den Anteil der Phenylgruppe an dieser Erscheinung kennenzulernen, wurde die Versuchsreihe mit Äthylbenzol ausgeführt, die das überraschende Ergebnis zeigte, daß die Refraktionsabweichungen der meisten Lösungen innerhalb der Fehlergrenzen mit den Abweichungen der Phenyläthylaminlösungen übereinstimmten. Eine spezifische Wirkung auf die Aminogruppe kommt nur dem Heptan und den Halogenkohlenwasserstoffen zu, während insbesondere die brechungsvermindernde Wirkung der Alkohole, die beim Pipekolin so ausgeprägt ist, hier ganz verschwindet. Die Aminogruppe des Phenyläthylamins erweist sich also in refraktometrischer Hinsicht gegen diese Lösungsmittel als indifferent.

In bezug auf die Abweichungen bei der Drehung des Phenyläthylamins scheinen diese Ergebnisse dahin zu deuten zu sein, daß die Veränderlichkeit des Drehwertes dieser Base in der Hauptsache auf die Funktion der Phenylgruppe zurückzuführen ist. Eine Entscheidung werden Drehungsbestimmungen optisch aktiver Benzolhomologer, die vor einigen Jahren von Harrison, Kenyon und Shepherd³ erhalten worden sind, in verschiedenen Lösungsmitteln herbeiführen, die ich bereits in Angriff genommen habe.

Im Anschluß an die von Pope und Mitarbeitern ausgeführten Drehungsbestimmungen des aktiven Tetrahydrochinaldins und Dihydro-methyl-indols habe ich auch mit diesen Basen Refraktionsbestimmungen vorgenommen. Beide Basen zeigen im wesentlichen nur eine stark gesteigerte Wirksamkeit des Benzolkernes. Zusammenhänge mit den Abweichungen bei der Drehung sind nicht zu entnehmen. Die Ursache hiervon mag wohl in der optisch komplizierten Natur der aromatischen Amine zu suchen sein.

Die genau bestimmte Dichte der refraktometrisch untersuchten Lösungen liefert noch eine zweite Größe, die mit der optischen Drehung dieser Basen verglichen werden kann, nämlich ihr molekulares Lösungsvolumen V_m . Diese Größe kann aus der Dichte von Lösungsmittel und Gemisch, aus Prozentgehalt und Molekulargewicht der Base nach der Formel

$$V_m = \frac{M}{p} \left(\frac{100}{d_{\text{Gem.}}} - \frac{100-p}{d_{\text{Lsgm.}}} \right)$$

berechnet werden. Ihre Abweichungen von dem Molarvolumen der Base in reinem Zustand sind ein Maß für die bei der Mischung vor sich gegangenen Volumsänderungen. Diese Volumsänderungen sind nach einer Regel von Pulfrich⁴ proportional den Änderungen des Brechungsvermögens einer Substanz bei der Lösung. Es wäre hienach zu erwarten, daß das Lösungsvolumen dieselben Abweichungen zeigt wie die Refrak-

³ Journ. Chem. Soc. London 1926, S. 658.

Z. physikal. Chem. 4, 1889, S. 563.

tion in Lösung, und es wäre bei ihrem Vergleich mit der Drehung nichts Neues zu erwarten. Tatsächlich findet sich aber die genannte Proportionalität häufig nicht bestätigt, vielmehr zeigen sich eine Reihe von Erscheinungen, die bei der Brechung nicht aufgetreten sind.

Auch bezüglich des Lösungsvolumens als beiderseitiger Eigenschaft des binären Systems gelten für den Vergleich mit der Drehung die eingangs für die Refraktion gemachten Bemerkungen. Auch hier wird es nützlich sein, jene Volumsänderungen nach Möglichkeit gesondert zu erfassen, die durch die Wirkung der unpolaren C-H-Kette auf die Molekeln des Lösungsmittels hervorgerufen sind, da diese Wirkung offenbar nicht von einer die Drehung wesentlich beeinflussenden Rückwirkung auf die aktiven Molekeln begleitet ist. Zu diesem Zweck wird für das Pipekolin wieder die Versuchsreihe mit Zyklohexan heranzuziehen sein, während beim Phenäthylamin die Versuchsreihe mit Äthylbenzol über die Wirksamkeit der Phenylgruppe informieren wird.

Führt man diesen Vergleich beim Pipekolin durch, so erhält man als spezifische Wirkung der Lösungsmittel auf die Volumsverhältnisse der Iminogruppe (natürlich auch umgekehrt der Iminogruppe auf das Volumen des Lösungsmittels) Größen, die in sehr beachtlicher Parallelität mit den Erscheinungen bei der Drehung stehen. Außerhalb der Reihe steht hier Äther, der bei allen untersuchten Basen einen abnormen Einfluß auf das Lösungsvolumen zeigt. Bezüglich des Phenyläthylamins sind derartige Betrachtungen schon in der II. Mitteilung angestellt worden. Die Gegenüberstellung der Versuchsreihe mit Äthylbenzol lehrt, daß die Phenylgruppe (mit Ausnahme von Äther) keinen erheblichen Volumsänderungen in den untersuchten Lösungen unterworfen ist. Es ist in der Tat bemerkenswert, daß sich beim Phenyläthylamin insbesondere in alkoholischen Lösungen in Analogie zu den Drehungsverminderungen eine deutliche Volumskontraktion als spezifische Wirkung der Aminogruppe zeigt, während sich diese Gruppe in refraktometrischer Hinsicht gegen Lösungsmittel als indifferent erwiesen hat. Die Lösungsvolumina des Tetrahydro-chinaldins und des Methyldindolins lassen zwar die kontrahierende Wirkung der Alkohole erkennen, geben aber sonst über Beziehungen zu den abnormen Drehungen, insbesondere in Benzol, keine Anhaltspunkte.

Im allgemeinen kann somit betont werden, daß die Übereinstimmung zwischen den Abweichungen des Molarvolumens im gelösten Zustand und den Abweichungen der spezifischen Drehung in Lösung eine bessere ist als die zwischen Refraktion und Drehung. Es scheint somit den Volumsverhältnissen der Substituenten ein besonderer Einfluß auf die Drehung zuzukommen.

Außer den hier angeführten Basen wurden auch deren Chlorhydrate auf Refraktion und Dichte in Lösung untersucht. Vorerst mußte die Drehung des *d*-Pipetolin-Chlorhydrats bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt werden, um den Einfluß der Konzentration auf die Drehung genauer angeben zu können. Die erhaltenen Werte sind durchwegs etwas höher als die früher (I) angegebenen. An Regelmäßigkeiten, die sich an allen angeführten Beispielen bestätigt finden, sind zu erwähnen: Abnehmende Konzentration ist mit Abnahme der Drehung, jedoch Zunahme der Refraktion verbunden. Eindeutige Zusammenhänge zwischen den Drehwerten in den verschiedenen Lösungsmitteln und den entsprechenden Refraktions- und Volumswerten sind nicht zu ersehen. Auffallend ist, daß in der Reihe Methylalkohol-Äthylalkohol-Wasser jedes der untersuchten Salze bei einander entsprechenden Konzentrationen in Äthylalkohol den höchsten Drehwert zeigt; Molarrefraktion und Molarmvolumen nehmen in einander entgegengesetztem Sinne ab und zu. Refraktion und Molvolumen in Chloroform steht den Werten in Wasser sehr nahe. Jedenfalls ist aber das experimentelle Material auf diesem Gebiete für die Feststellung von Beziehungen allgemeiner Gültigkeit noch viel zu dürftig. Eine bald erscheinende Mitteilung wird sich mit ausgedehnteren Messungen über die Refraktometrie des Stickstoffes in gelösten organischen Basen und deren Salzen gesondert befassen.

Experimenteller Teil.

Das α -Pipetolin wurde aus α -Pikolin (über die HgCl_2 -Verbindung gereinigt) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnen, durch mehrmaliges Umlösen des Chlorhydrates aus Alkohol bis zum Schmelzpunkt 208° gereinigt und nach mehrtägigem Trocknen der daraus mit Lauge in Freiheit gesetzten Base mit Stangenkali und mit metallischem Natrium bis zum Aufhören der H_2 -Entwicklung sowie schließlich durch Fraktionieren rein erhalten. Es siedet konstant bei $117\text{--}117.5^\circ$.

Da die erhaltenen Werte für Dichte und Brechungsindex von den Angaben Brühls⁵ stark abweichen, wurde die Darstellung des Präparates mehrmals mit größeren Substanzmengen ausgeführt, doch wurden immer übereinstimmende Zahlen erhalten.

$d_{15} = 0.8459,$	$n_{\alpha}^{15} = 1.44734,$ $M_{\alpha} = 31.32,$	$n_D^{15} = 1.44983,$ $M_D = 31.48,$	$n_{\gamma}^{15} = 1.46127,$ $M_{\gamma} = 32.17,$ $M_{\gamma} - M_{\alpha} = 0.85.$
$d_{23.6} = 0.8378,$	$n_{\alpha}^{23.6} = 1.44252,$ $M_{\alpha} = 31.33,$	$n_D^{23.6} = 1.44512,$ $M_D = 31.49,$	$n_{\gamma}^{23.6} = 1.45645,$ $M_{\gamma} = 32.18,$ $M_{\gamma} - M_{\alpha} = 0.85.$
Brühl:			
$d_{23.6} = 0.8436,$	$n_{\alpha}^{23.6} = 1.44384,$ $M_{\alpha} = 31.20,$	$n_D^{23.6} = 1.44639,$ $M_D = 31.36,$	$n_{\gamma}^{23.6} = 1.45769,$ $M_{\gamma} = 32.04,$ $M_{\gamma} - M_{\alpha} = 0.84.$

⁵ Z. physikal. Chem. 16, 1895, S. 193.

Die Refraktionswerte des α -Pipekolins sind von Brühl für seine Berechnung der Refraktionsäquivalente des Stickstoffes sowie auch in Kombination mit Dipropylamin für die Werte des Wasserstoffes verwendet worden. Das heute gebräuchliche H-Äquivalent von Eisenlohr stützt sich jedoch auf andere Grundlagen.

Das d -Pipekolin-Chlorhydrat wurde aus reinstem Bitartrat vom Schmelzpunkt $65-66^\circ$ mit Kalilauge und Äther, Trocknen der ätherischen Lösung, Einleiten von trockenem HCl-Gas und Umlösen aus Azeton, rein vom Schmelzpunkt 191° erhalten.

Das α -Phenyläthylamin wurde durch Reduktion von Azetophenonoxim mit Na und Alkohol und Reinigen über das Oxalat, rein vom Siedepunkt 185° erhalten. Das Chlorhydrat, wie oben erhalten und mit Äther-Alkohol umgelöst, schmolz bei 160° .

Das Tetrahydro-chinaldin wurde aus Chinaldin mit Na und Alkohol in guter Ausbeute erhalten und durch Umkristallisieren des Chlorhydrates aus Alkohol bis zum Schmelzpunkt 199° gereinigt. Es siedet bei $247-248^\circ$.

Das α -Methylindolin wurde durch Reduktion von α -Methylindol mit Zinn und Salzsäure und Reinigen über das Pikrat erhalten. Siedepunkt 224° .

Das Chlorhydrat, ebenfalls durch Einleiten von HCl und Umlösen aus Ätheralkohol erhalten, schmilzt bei $142-143^\circ$. Es ist wasserfrei.

0.2448 g Substanz gaben: 0.2044 g AgCl.

$C_9H_{11}N \cdot HCl$. Ber. für Cl: 20.91 %.

Gef.: 20.66 %.

Zyklohexan und Äthylbenzol wurden als reinste Kahlbaum-Präparate ohne weitere Reinigung verwendet.

Auf Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel wurde besondere Sorgfalt verlegt. Sie gingen vollständig innerhalb 1—2 Zehntelgrade über. Ihre Reinheit geht aus den angegebenen physikalischen Konstanten hervor.

Ausführung der Messungen.

Die Drehung des d -Pipekolin-Chlorhydrates wurde nach der früher beschriebenen Methode teils im Mikroapparat mit zirka 1 cm^3 Substanz, teils (Wasser III.) in einem 4-dm-Rohr im gewöhnlichen Lippichschen Apparat bestimmt. Durch Kleinstellen des Halbschattenwinkels konnte der Ablesefehler auf $\pm 0.01^\circ$ herabgedrückt werden.

Die Bestimmung des Brechungsindex geschah im Zeißschen Totalrefraktometer nach Pulfrich, Neukonstruktion. Zur Erzielung der notwendigen Genauigkeit ist es bei leichtflüchtigen Gemischen unerlässlich, sie vor Einfüllung in den Glastrog schon genau auf die Untersuchungstemperatur zu

bringen. Außerdem muß man in der Temperiertvorrichtung das Thermostatenwasser flott laufen lassen und die Einstrahlung von Brennerwärme auf ein Minimum einschränken. Der Untersuchungsraum ist möglichst genau auf die Untersuchungstemperatur zu temperieren. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln kann die Ablesung des Brechungswinkels schon nach $\frac{1}{2}$ Minute nach dem Einfüllen geschehen, während sich Fehler durch Verdunstung erst nach 1–2 Minuten bemerkbar machen. Die Schärfe der Grenzlinie des Natriumlichtes läßt bei sorgfältig erhaltener Temperaturkonstanz nichts zu wünschen übrig. Eintragen von Substanz und Ablesung wurden wiederholt, bis Übereinstimmung innerhalb einer halben Bogenminute erzielt wurde.

Die Dichte der durch Einwägen in Stöpselfläschchen von 10 cm^3 Inhalt hergestellten Gemische wurde im Ostwaldschen Pyknometer mit Schliffkappen, zirka 6 cm^3 Inhalt, bei genauer Einstellung auf 15° bestimmt.

Dichte und Brechungsindex der Lösungsmittel wurde vor jeder Meßserie erneut unter gleichen Bedingungen bestimmt.

Der Fehler an Brechungsindex und Dichte der Lösungen dürfte etwa 5–8 Einheiten der 5. Dezimale betragen (an den Lösungsmitteln etwa die Hälfte), woraus sich eine Unsicherheit in der Molarrefraktion von etwa 3–4 Einheiten der 2. Dezimale und beim Molarrvolumen von 1–2 Einheiten der 1. Dezimale ergibt. Die Fehlerquellen sind bei leichtflüchtigen Lösungsmitteln durch die obere Grenze gegeben, bei wässrigen Lösungen der Salze können sie dagegen mit etwa 2 Einheiten der 2. Dezimale von M geschätzt werden, so daß man den angegebenen Konzentrationsgängen, denen in bezug auf die bekannten Untersuchungen von Fajans und Mitarbeitern einige Bedeutung zukommt, Realität zusprechen kann. Revisionsbestimmungen (fast alle Untersuchungsreihen wurden zweimal gemessen) bestätigen die angegebene Genauigkeit der gefundenen Resultate.

Tabelle II. Drehung des *d*-Pipekolin-Chlorhydrates.

Lösungsmittel	p	d_{15}^6	α	$[\alpha]_D^{15}$
Wasser	26.3	1.026	– 1.26	– 4.7
„	14.4	1.014	– 0.64	– 4.4
„	2.44	1.002	– 0.39	– 4.0
Methylalkohol . . .	39.8	0.893	– 1.92	– 5.4
„	14.8	0.834	– 0.50	– 4.1
„	6.20	0.812	– 0.20	– 4.0
Äthylalkohol	20.5	0.843	– 0.95	– 5.5
„	10.6	0.820	– 0.44	– 5.1
Chloroform	10.7	1.442	– 0.45	– 2.9

⁶ Die Werte für die Dichte sind aus Tabelle III durch Extra- und Interpolation berechnet.

Tabelle III.

Lösungsmittel	p	$n_{\text{Mischg.}}$	$n_{\text{Lsgm.}}$	$d_{\text{Mischg.}}$	$d_{\text{Lsgm.}}$	M_D	V_m
Pipekolin	100	1.44983		0.8459 ₄		31.48	117.2
Heptan	23.297	1.41479	1.40704	0.7520 ₅	0.7299 ₃	31.53	118.6
Äther	21.794	1.37386	1.35528	0.7447	0.7196	31.62	116.4
Benzol	20.317	1.49113	1.50414	0.8737 ₄	0.8838	31.47	118.5
CCl ₄	12.874	1.46270	1.46320	1.4399 ₆	1.6029	31.86	116.2
CHCl ₃	13.627	1.44973	1.44833	1.3546 ₄	1.4929	31.50	116.1
Essigester	22.602	1.39066	1.37465	0.8890	0.9065	31.48	118.9
Pyridin	19.336	1.49832	1.51227	0.9563 ₆	0.9875	31.51	117.3
Azeton	19.519	1.37753	1.36193	0.8077 ₅	0.8003	31.53	118.0
Äthylalkohol . . .	21.518	1.38384	1.36308	0.8120 ₆	0.7938	31.29	111.8
Methylalkohol . .	20.649	1.35689	1.33087	0.8158 ₅	0.7982	31.25	111.1
Wasser	19.427	1.36519	1.33340	0.9852	0.99913	31.04	106.4
Pipekolin-HCl							
Wasser I	12.359	1.35476	1.33340	1.0102 ₅	0.99913	38.35	123.6
Wasser II	6.783	1.34493	1.33340	1.0049	0.99913	38.38	124.2
Methylalkohol I . .	15.132	1.35532	1.33071	0.8361 ₃	0.7962	38.50	116.6
Methylalkohol II .	7.348	1.34271	1.33071	0.8158 ₇	0.7962	38.54	114.4
Äthylalkohol . . .	7.794	1.37345	1.36326	0.8128	0.7936	38.44	119.0
Chloroform	5.097	1.45443	1.44873	1.4689	1.4955	38.26	123.0
Zyklohexan . . .	100	1.42937		0.7834		27.70	107.35
Heptan	22.487	1.41119	1.40704	0.7404 ₅	0.7299 ₃	27.69	107.9
Äther	21.636	1.36954	1.35515	0.7308 ₇	0.7190 ₅	27.80	108.2
Benzol	16.806	1.48825	1.50414	0.8621	0.8838	27.79	109.4
CCl ₄	10.607	1.45633	1.46320	1.4417	1.6029	27.74	107.9
CHCl ₃	12.086	1.44296	1.44833	1.3412	1.4929	27.76	109.0
Essigester	17.430	1.38276	1.37488	0.8762 ₆	0.9062 ₄	27.76	111.0
Pyridin	16.420	1.49505	1.51246	0.9453 ₅	0.9878	27.88	108.4
Azeton	18.743	1.37179	1.36192	0.7915	0.8003	27.75	111.3
Äthylalkohol . . .	19.425	1.37433	1.36326	0.7882 ₅	0.7934 ₈	27.72	109.6
Methylalkohol . .	20.242	1.34806	1.33075	0.7880	0.7962	27.79	111.0
Phenyl- äthylamin	100	1.52905		0.9561		39.07	126.7
Heptan	24.078	1.42942	1.40704	0.7720	0.7299 ₃	39.31	128.4
Äther	22.847	1.38975	1.35515	0.7685 ₆	0.7190 ₅	39.39	121.0
Benzol	18.439	1.50798	1.50414	0.8955 ₄	0.8838	39.09	127.2
CCl ₄	11.816	1.47678	1.46320	1.4856	1.6029	39.49	126.1
CHCl ₃	12.347	1.46415	1.44873	1.4012	1.4963	39.18	125.5
Piperidin	18.665	1.46763	1.45518	0.8814	0.8661 ₆	39.14	126.9
Pyridin	17.359	1.51568	1.51249	0.9826 ₅	0.9878 ₄	39.05	126.3
Essigester	18.759	1.40266	1.37488	0.9168	0.9062 ₄	39.27	125.5
Äthylalkohol . . .	20.340	1.39530	1.36326	0.8292	0.7936	39.30	120.4
Methylalkohol . .	22.390	1.37317	1.33071	0.8375	0.7962	39.43	118.6
Wasser	3.657	1.34120	1.33340	0.9996 ₄	0.99913	39.05	119.5

Lösungsmittel	p	$n_{\text{Mischg.}}$	$n_{\text{Lsgm.}}$	$d_{\text{Mischg.}}$	$d_{\text{Lsgm.}}$	M_D	V_m
<i>r</i> -Phenyläthyl-aminchlorhydrat							
Wasser	20·710	1·37978	1·33340	1·0302 ₅	0·99913	46·65	134·7
Wasser	8·738	1·35270	1·33340	1·0123	0·99913	46·80	134·3
Methylalkohol . .	9·675	1·35056	1·33079	0·8260	0·7962	47·14	124·3
Äthylalkohol . . .	12·957	1·38626	1·36326	0·8313	0·7934	46·97	128·7
<i>d</i> -Chlorhydrat in Wasser	9·068	1·35351	1·33340	1·0129	0·99913	46·81	134·1
Äthylbenzol . . .	100	1·49894		0·8742 ₆		35·62	121·4
Heptan.	21·919	1·42377	1·40704	0·7565 ₅	0·7299 ₃	35·70	122·0
Äther	22·825	1·38503	1·35515	0·7531	0·7190 ₅	35·88	118·3
Benzol	19·455	1·50265	1·50414	0·8812 ₆	0·8838	35·62	121·8
CCl ₄	11·955	1·47133	1·46320	1·4584	1·6029	35·87	121·1
CHCl ₃	12·713	1·45848	1·44873	1·3722	1·4963	35·59	121·4
Piperidin.	19·544	1·46325	1·45518	0·8670 ₆	0·8661 ₆	35·67	121·8
Pyridin	17·786	1·51043	1·51249	0·9662 ₅	0·9878 ₄	35·68	121·0
Essigester	18·584	1·39816	1·37488	0·8997	0·9062 ₄	35·81	121·7
Äthylalkohol . . .	21·300	1·39008	1·36326	0·8101 ₇	0·7936	35·85	120·9
Methylalkohol . .	21·495	1·36379	1·33071	0·8119	0·7962	35·95	121·3
Tetrahydrochinaldin . .	100	1·57610		1·0228		47·60	143·8
Benzol	16·711	1·51495	1·50414	0·9040	0·8838	47·91	144·2
Äther	19·569	1·39018	1·35515	0·7694 ₄	0·7190 ₅	48·35	136·1
Piperidin	15·987	1·47349	1·45518	0·8902	0·8661 ₆	47·99	141·5
CCl ₄	9·675	1·48137	1·46320	1·5216 ₅	1·6029	48·47	142·4
CHCl ₃	10·900	1·46847	1·44873	1·4256	1·4963	47·94	143·0
Äthylalkohol . . .	18·310	1·39477	1·36326	0·8299	0·7934	47·93	140·8
Methylalkohol . .	17·344	1·36604	1·33079	0·8315 ₄	0·7962	48·47	139·5
Eisessig	13·858	1·41048	1·37465	1·0768	1·0574	46·71	121·0
Chlorhydrat in Wasser	11·523	1·35847	1·33340	1·0168 ₄	0·99913	53·95	156·0
Wasser	6·362	1·34702	1·33340	1·0086 ₇	0·99913	53·97	156·4
Wasser	5·213	1·34456	1·33340	1·0069	0·99913	54·01	156·6
HCl $\frac{n}{1}$	6·893	1·35610	1·34177	1·0260 ₆	1·0171	53·82	157·5
Methylalkohol . .	14·243	1·35952	1·33079	0·8402 ₆	0·7962	54·30	145·6
Methylalkohol . .	7·233	1·34526	1·33079	0·8187 ₅	0·7962	54·26	142·8
α -Methyl-indolin . .	100	1·57185		1·0236		42·78	130·0
Heptan	20·027	1·43132	1·40704	0·7741 ₇	0·7299 ₃	43·10	130·3
Äther	19·193	1·38980	1·35515	0·7702	0·7190 ₅	43·43	121·1
Benzol	14·362	1·51308	1·50414	0·9018 ₄	0·8838	42·95	129·6
Äthylalkohol . . .	19·756	1·39773	1·36326	0·8341	0·7934	43·22	126·3
Methylalkohol . .	19·213	1·36913	1·33079	0·8355	0·7962	43·43	126·3

Lösungsmittel	p	$n_{\text{Mischg.}}$	$n_{\text{Lsgm.}}$	$d_{\text{Mischg.}}$	$d_{\text{Lsgm.}}$	M_D	V_m
Chlorhydrat in							
Wasser	13·660	1·36331	1·33340	1·0217	0·99913	49·36	142·0
Wasser	6·992	1·34848	1·33340	1·0102	0·99913	49·41	141·9
Methylalkohol . .	13·342	1·35768	1·33079	0·8388	0·7963	49·68	132·2
Äthylalkohol . . .	14·156	1·38779	1·36326	0·8362	0·7936	49·56	136·8
Chloroform	8·280	1·46435	1·44873	1·4653	1·4955	49·38	141·6
Chloroform	5·722	1·45937	1·44833	1·4722	1·4929	49·36	141·5